

„Stabilisierung von Acrylsäure und Acrylaten“

**vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieurs
(Dr.-Ing.)

**Dissertation
von Cordula Scholz**

Erstgutachter : Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel
Zweitgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Darmstadt 2018

Cordula Scholz, M. Sc.:
Stabilisierung von Acrylsäure und Acrylaten
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018
urn:nbn:detuda-tuprints-75843
Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.2018

Veröffentlichung unter CC-BY-NC-ND 4.0 International
<http://creativecommons.org/licences>

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel in der Zeit vom 01. Juni 2015 bis zum 31. 12. 2017 im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt angefertigt.

Danksagung

Ich danke allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und mich während der Promotion unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel danke ich, dass ich meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anfertigen konnte. Im Besonderen möchte ich ihm für die andauernde Diskussionsbereitschaft, sein Engagement und die jederzeit gewährte Unterstützung danken.

Herrn Prof. Dr. M. Rehahn danke ich für die Übernahme des Korreferates sowie für seine Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr.-Ing. A. Drochner danke ich für seine Anregungen, die vielen Diskussionen und seine fortwährende Hilfsbereitschaft.

Dem gesamten AK Vogel danke ich für die produktive Arbeitsatmosphäre und die zahlreichen Diskussionen. Insbesondere möchte ich Fabian Bär, Ingo Gerhold, Niklas Gora, Kevin Vogel und Kornelia Thomalla für die Unterstützung, die Zusammenarbeit und die vielen wunderbaren Erinnerungen danken.

Ich danke allen Studierenden, die ich während deren Praktika und Abschlussarbeiten betreuen durfte.

Ich danke der BASF SE für die Finanzierung eines Teils des Forschungsprojektes sowie die kostenlose Zurverfügungstellung der verwendeten Monomere. Insbesondere danke ich Herrn Dr. U. Hammon, Herrn Dr. F.-G. Martin und Frau Dr. N. Janssen für die fachliche Betreuung und die kritische Diskussion meiner Arbeit.

Zuletzt möchte ich meiner Familie für die Unterstützung während des Studiums und der Promotion danken. Ihr wart immer für mich da, wenn ich ein offenes Ohr brauchte. Danke für eure Geduld.

Wer nichts weiß, muss alles glauben
(Science Busters)

Abkürzungsverzeichnis

3-HDiAA	3-Hydroxydiacrylsäure
3-HPA	3-Hydroxypropionsäure
AA	Acrylsäure
AIBN	$\alpha\alpha$ -Azoisobutyronitril, bzw. 2,2'-Azobis-(2-methyl-propionitril)
BA	Butylacrylat
BQ	Benzochinon, p-Benzochinon
DHP	Dihydroperoxid
DiAA	Diacrylsäure
E	Aktivierungsenergie $\text{kJ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$
HO-Tempo	4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, bzw. Tempol
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)
HPLC-MS	HPLC gekoppelt mit Massenspektrometer
HQ	Hydrochinon
I	Initiator
IP	Inhibierungsperiode (Zeitspanne bis zur Polymerisation) in h
IH	Inhibitor
k	Geschwindigkeitskonstante (allgemein)
k_0	Präexponentieller Faktor, Stoßfaktor
M	Monomer
MA	Methylacrylat
MAA	Methacrylsäure
MeHQ	4-Methoxyphenol, bzw. Hydrochinonmonomethylether
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMRP	Nitroxidvermittelte Polymerisation (nitroxid-mediated radical polymerization)
Oxo-Tempo	4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl
P	Polymer, bzw. Polymerkette
p-DIPB	p-Diisopropylbenol
PTZ	Phenothiazin
R	Radikal, Retarder, Rest
Tempo	2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1oxyl
TriAA	Triacrylsäure

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	ii
Abkürzungsverzeichnis	iv
Inhaltsverzeichnis	v
1. ... Einleitung	1
2. ... Aufgabenstellung	4
3. ... Theorie	7
3.1.1. Radikalische Polymerisation	7
3.1.2. Stabilität	10
3.1.3. Nebenprodukt Diacrylsäure	13
3.1.4. Sauerstoff	14
3.1.5. Phenothiazin	16
3.1.6. Hydrochinon	19
3.1.7. 4-Methoxyphenol	22
3.1.8. HO-Tempo	24
4. ... Experimenteller Teil	28
4.1. Notfallszenario	29
4.1.1. Durchführung	30
4.1.1.1. Entfernung des Lagerstabilisators	32
I. Acrylsäure und Methacrylsäure	32
II. Butylacrylat	33
III. Methylacrylat	33
4.2. Messungen der Inhibierungsperiode	34
4.3. Kinetische Messungen in Acrylsäure	37
4.3.1. Bestimmung der IP	37
4.3.2. Kinetische Messungen des Stabilisatorabbaus	38
5. ... Ergebnisse und Diskussion	40
5.1. Ergebnisse der Notfallstabilisierung	41
5.1.1. Acrylsäure	41
5.1.2. Methacrylsäure	42
5.1.3. Butylacrylat	43
5.1.4. Methylacrylat	43
5.1.5. Zusammenfassung der Notfallstabilisierung	44
5.2. Ergebnisse der Messungen der Inhibierungsperiode	45
5.2.1. Acrylsäure	45
5.2.2. Methacrylsäure	49
5.2.3. Vergleich von AA und MAA	51

5.2.4.	Butylacrylat	51
5.2.5.	Methylacrylat	54
5.2.6.	Zusammenfassung der IP-Untersuchungen	55
5.3.	Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen	56
5.3.1.	Reine Stabilisatoren	56
5.3.1.1.	Messungen der Lagerstabilität	56
5.3.1.2.	Abbau von PTZ	57
5.3.1.3.	Abbau von HQ	58
5.3.1.4.	Abbau von HO-Tempo	60
5.3.2.	HQ/PTZ-Mischungen	63
5.3.2.1.	Messungen der Inhibierungsperiode der HQ/PTZ-Mischungen	63
5.3.2.2.	Abbau von HQ/PTZ-Mischungen	64
5.3.3.	HQ/HO-Tempo-Mischungen	68
5.3.3.1.	Messungen der Inhibierungsperiode der HQ/HO-Tempo-Mischungen	68
5.3.3.2.	Abbau von HQ/HO-Tempo-Mischungen	69
5.3.3.3.	Einfluss von BQ auf die Stabilisierung in den HQ/HO-Tempo-Mischungen	75
6. ...	Zusammenfassung	79
6.1.	Notfallstabilisierung	79
6.2.	Lagerstabilität	80
6.3.	Kinetische Messungen des Stabilisatorabbaus	81
7. ...	Ausblick	83
8. ...	Literaturverzeichnis	84
9. ...	Anhang	90
9.1.	Daten der Messungen der Lagerstabilität	90
9.2.	Messdaten der kinetischen Messungen des Stabilisatorabbaus	94

1. Einleitung

Acrylsäure und deren Ester gehören zu den bedeutenden Zwischenprodukten der chemischen Industrie. In den letzten Jahren ist die Produktionsmenge kontinuierlich gestiegen und lag für Acrylsäure im Jahr 2014 bei 5,75 Mio. t [GVR2016]. Acrylsäure dient als Ausgangsprodukt für ein breites Produktspektrum mit zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten, siehe Abbildung 1-3. Acrylsäure ist die einfachste ungesättigte Carbonsäure, eine farblose Flüssigkeit mit essigähnlichem, stechendem Geruch. Der Schmelzpunkt liegt bei 13 °C und der Siedepunkt bei 141 °C. Erstmals wurde Acrylsäure vom österreichischen Chemiker Josef Redtenbacher 1843 synthetisiert, indem dieser „saures schwefelsaures Glyceryloxyd“ destillierte. Bei der Destillation entstanden neben Acrylsäure auch Acrolein und andere sekundäre Zersetzungsprodukte. Neben der Herstellung von Acrolein aus Glycerin gelang Redthenbacher auch die Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure mit Silberoxid. Damit legte Redthenbacher das Fundament für die modernen Produktionsverfahren von Acrylsäure [Red1843].

Die industriellen Herstellungsverfahren für Acrylsäure haben sich seit dem ersten Verfahren, dem Cyanhydrinverfahren, stark gewandelt. Diese Wandlung ist unter anderem auf eine veränderte Rohstoffbasis und außerordentliche Katalysatorentwicklungen zurückzuführen. In Abbildung 1-1 sind drei historisch bedeutende Verfahren dargestellt. Aktuell wird vor allem die Oxidation von Propen über Acrolein als Zwischenstufe sehr erfolgreich eingesetzt.

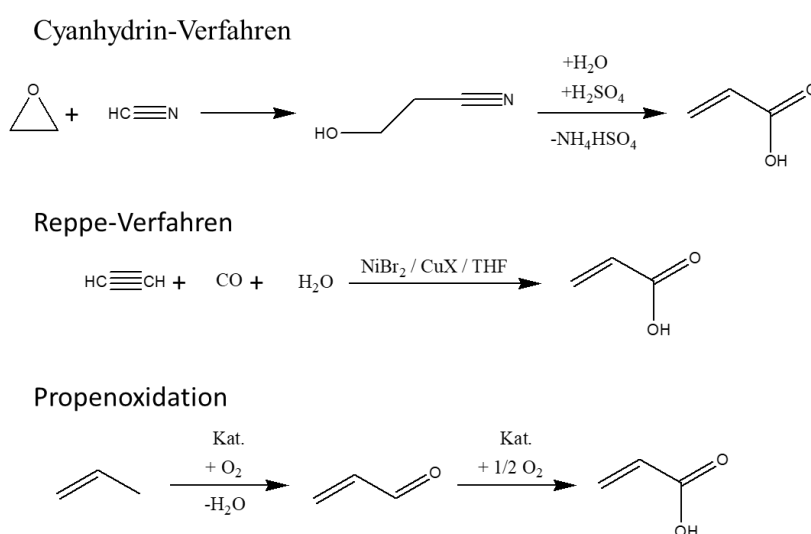


Abbildung 1-1 Übersicht über die industriellen Herstellungsverfahren für Acrylsäure nach [Oha2012].

Um Acrylsäure zukünftig aus nachwachsenden Rohstoffen herzustellen, werden Verfahren ausgehend von unter anderem Milchsäure und Glycerin untersucht. Diese Verfahren befinden sich aktuell noch in der Entwicklung und sind im Vergleich zur Propenoxidation noch unwirtschaftlich [Oha2012].

Durch die beiden funktionellen Gruppen, Carbonsäure- und Vinylgruppe, sind verschiedene Reaktionen möglich. Die wichtigste ist dabei die radikalische Polymerisation zur Herstellung

von Polyacrylsäure und deren Salzen. Weiter stellt die Veresterung der Carbonsäure mit verschiedenen Alkoholen die andere wichtige Reaktion dar (Abbildung 1-2).

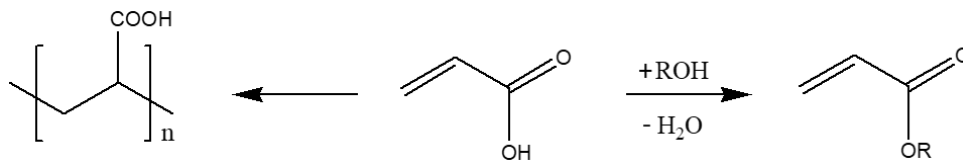


Abbildung 1-2 Reaktion von Acrylsäure zu Polyacrylsäure (links) und Acrylsäureestern (rechts).

Durch Polymerisation werden aus Acrylsäure Superabsorber sowie Kunststoffe und Fasern produziert. Die Verwendung von Polyacrylsäuresalzen in Superabsorbent für Hygieneprodukte wie Windeln ist dabei die bedeutendste. Die Ester der Acrylsäure, die Acrylate, werden fast vollständig zu Polymeren verarbeitet. Durch die chemisch ähnliche Struktur können die Ester sehr gut mit anderen vinylischen Verbindungen, wie anderen Acrylaten oder Styrol, copolymerisiert werden. Weiter werden Acrylsäure und Acrylate in Waschmitteln, Dispersionen von Klebstoffen, Beschichtungen, Farben und Lacken, in der Textil- und Lederindustrie verwendet (Abbildung 1-3) [Oha2012].

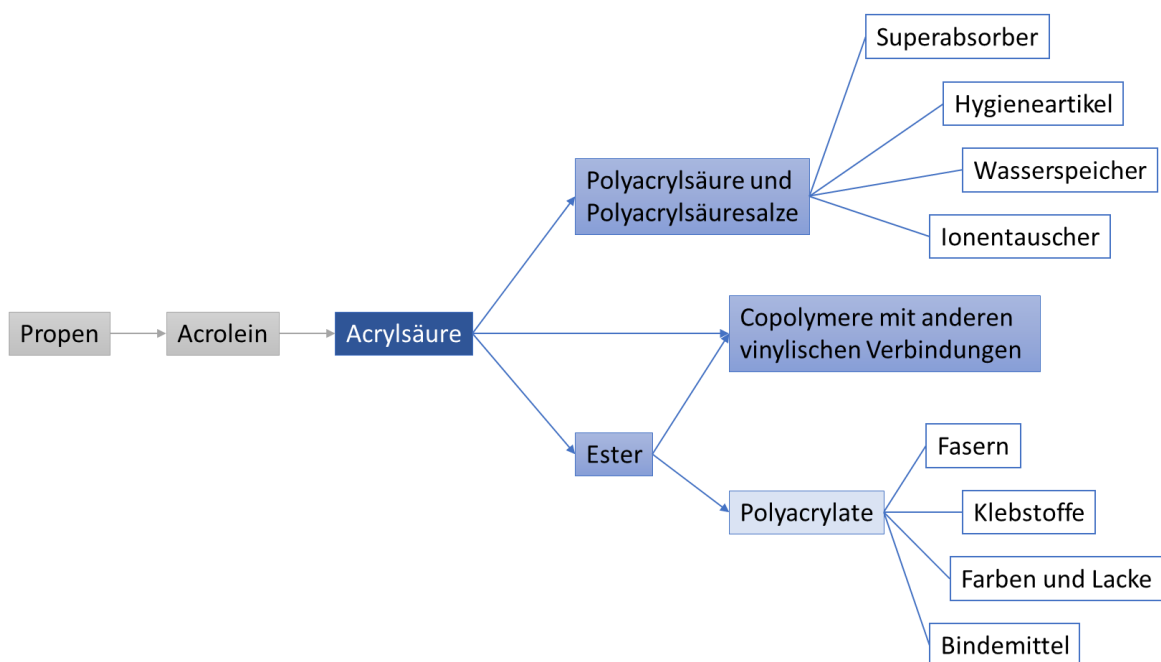


Abbildung 1-3 Verwendung von Acrylsäure.

Die Polymerisierung von Acrylsäure und Acrylaten kann durch eine geringe Menge an Initiatoren gestartet werden. Im Produktionsprozess führt das zu vergleichsweise hohen Raumzeitausbeuten. Die bei der Polymerisation freiwerdende Reaktionswärme von $-77,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ führt zu einer Selbstbeschleunigung der Reaktion bis hin zur Zersetzung, wenn die Wärme nicht abgeführt wird [Pfe2016].

Während Lagerung und Transport ist eine Polymerisation unbedingt zu vermeiden, da die Wärme nur schlecht in einem Lagertank abgeführt werden kann. In der Vergangenheit gab es mehrere Unfälle mit Acrylsäurelagertanks, bei denen teilweise Tote und Verletzte zu beklagen waren und häufig ein erheblicher Sachschaden entstand [Kao2002], [Pfe2016]. Der letzte größere Unfall ereignete sich 2012 in Japan [Nip2013]. In einen Lagertank mit kühler Acrylsäure (Lagertemperatur 15 - 20 °C) wurde Acrylsäure, die warm von der Rektifikationskolonne kam, gefüllt. Durch Einschalten der Umwälzpumpe mit externer Kühlung wurde der Tankinhalt vermischt und startete die Polymerisation. Die Reaktion konnte nicht mehr gestoppt werden. Der Lagertank explodierte in Folge der heftigen Wärmeentwicklung. Ein Feuerwehrmann wurde getötet und mehrere Personen verletzt. Es entstand ein erheblicher Sachschaden. Abbildung 1-4 zeigt Bilder des Lagertanks nach dem Unfall.



Abbildung 1-4 Zerstörter Lagertank der Nippon Shokubai Südwestansicht (links) und Ostansicht (rechts) [Nip2013].

Zur Vorbeugung und Unterbindung eines möglichen Unfalls muss die beginnende Reaktion zu einem möglichst frühen Zeitpunkt gestoppt und das Monomer stabilisiert werden. Für Acrylsäure wurde zur Notfallstabilisierung von der BASF das Restab™-System entwickelt. Zu Beginn der Reaktion, die über eine unerwartete Erwärmung des Tanks detektiert wird, wird eine Stabilisatorlösung mittels eines Gasgemisches über eine Teleskoplanze in den erwärmten Tank injiziert. Zusätzliche Kühlung verlangsamt die Reaktion und stabilisiert den Tank. Unterbleibt die Abkühlung des Gemisches, können durch die hohe Temperatur weitere Radikale gebildet werden und das Gemisch kann nach Abbau des Stabilisatorgemisches weiterreagieren [Pfe2016].

2. Aufgabenstellung

Acrylsäure und deren Derivate zählen zu den ungesättigten Verbindungen. Diese zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität und eine Neigung zu Polymerisationsreaktionen aus. Wegen der exothermen Reaktion ($\Delta H_R = -77,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) müssen Polymerisationen während Transport und Lagerung unbedingt vermieden werden.

Zur Vermeidung einer unkontrollierten Polymerisation werden Stabilisatoren eingesetzt, welche vorhandene Radikale abfangen. Phenothiazin (PTZ) wird während der Produktion verwendet, da dieser Stabilisator temperaturstabil ist und unter anaeroben Bedingungen zuverlässig Radikale abfängt. PTZ ist stark gelbfärbend und muss deswegen vor der späteren Verarbeitung entfernt werden.

Für Lagerung und Transport wird PTZ durch 4-Methoxyphenol (MeHQ) ersetzt. MeHQ ist nicht färbend und kann deswegen bei der folgenden Verarbeitung im Produkt verbleiben. Allerdings benötigt MeHQ für das Abfangen der Radikale (erfolgreiche Stabilisierung) gelösten Sauerstoff [Lev1985], [Lev1992].

Seit den 1980er Jahren werden Stabilisatoren für Acrylsäure und deren Derivate eingehend untersucht. Bei diesen Arbeiten standen neben geeigneten Stabilisatoren eine Verlängerung der Lagerstabilität (Inhibierungsperiode) sowie die Einflussfaktoren im Fokus, die für die Radikalbildung sowie die Wirksamkeit der Stabilisatoren verantwortlich sind [Kur1980], [Lev1985], [Lev1987], [Lev1992].

Die Arbeiten zu Stabilisatoren beziehen sich hauptsächlich auf Acrylsäure, vereinzelt auf Methacrylsäure, die Ester spielen nur eine untergeordnete Rolle [Kir1988]. Einzig Methylmethacrylat, welches zur Herstellung von Polymethylmethacrylat (PMMA) benötigt wird, nimmt wegen seiner großtechnischen Bedeutung eine Sonderrolle ein [Sch1956], [Pla1999].

Auch die während der Lagerung von Acrylsäure ablaufenden Reaktionen, wie unter anderem die Bildung von Diacrylsäure und höherer Oligomere, wurden eingehend untersucht [Wam1988], [Sch1998], [Bec2003], [Bra2011], [Pfe2016].

Die in Acrylsäure bei der Stabilisierung ablaufenden Reaktionen sind für die Stabilisatoren PTZ und MeHQ bereits in der Vergangenheit gut untersucht und beschrieben worden [Lev1992], [Bec2006A], [Bec2006B], [Har2012]. Die Stabilisierung mittels Hydrochinon (HQ) ist ebenfalls literaturbekannt, wobei die ablaufenden Reaktionen auf Grund der Ähnlichkeit und besseren Eignung von MeHQ nur rudimentär untersucht wurden.

4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (HO-Tempo) ist ein stabiles Radikal und wirkt auf Acrylsäure und Acrylate nicht als Initiator, sondern zeigt eine stabilisierende Wirkung.

Die Strukturformeln der untersuchten Stabilisatoren sind in Abbildung 2-1 zu sehen.

Als Monomere werden Acrylsäure (AA), Methacrylsäure (MAA), n-Butylacrylat (BA) und Methylacrylat (MA) untersucht (Abbildung 2-2). Im Vergleich zu Acrylsäure zeigen Methacrylsäure und die Ester eine geringere Reaktivität [Fri1994], [Bec2004]. Wie die Arbeit von Becker zeigt, lassen sich Erkenntnisse von Acrylsäure nicht ohne weiteres übertragen [Bec2003]. Aus diesem Grund werden die oben genannten Monomere jeweils separat untersucht.

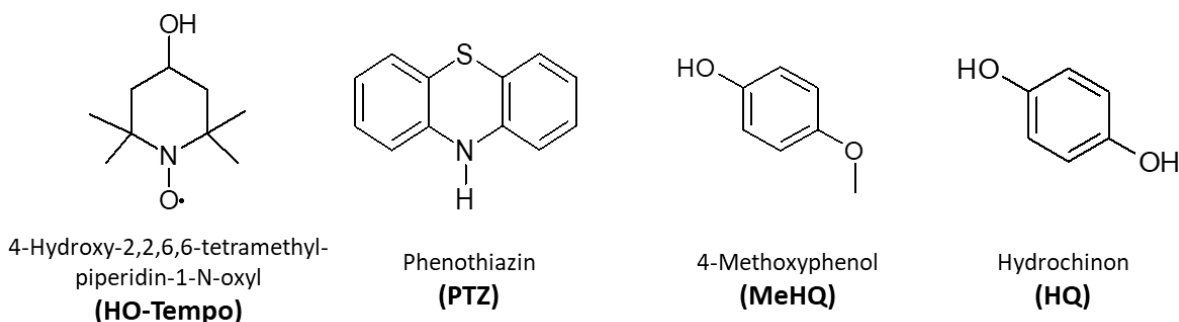


Abbildung 2-1 Strukturformeln der verwendeten Stabilisatoren.

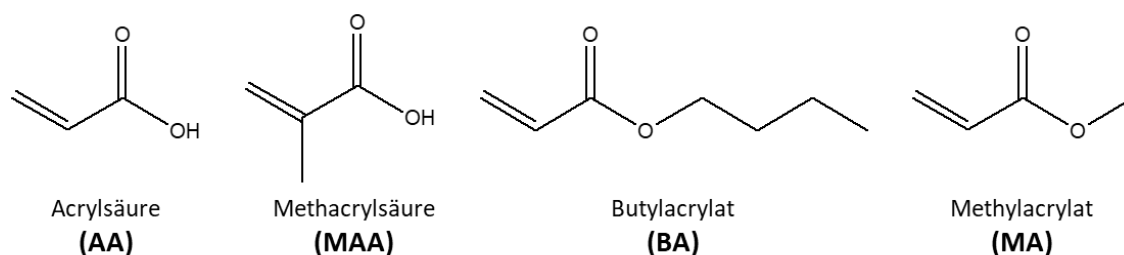


Abbildung 2-2 Strukturformeln der untersuchten Monomere.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Stabilität von Acrylsäure und deren Derivaten. Dabei lässt sich der Aspekt der Stabilität in zwei Facetten, die kurzfristige und langfristige Stabilisierung, aufteilen (Abbildung 2-3). Die kurzfristige Stabilisierung (Minutenbereich) beinhaltet das Szenario der Notfallstabilisierung (rot), zur langfristigen Stabilisierung (Tage und Wochen) gehören Messungen der Inhibierungsperiode bzw. Lagerstabilität (grün) sowie Untersuchungen zu den während der Lagerung ablaufenden Reaktionen bzw. zum Abbau der Stabilisatormischungen (blau). In Tabelle 2-1 sind die zu untersuchenden Monomere und Stabilisatoren der drei Teilaspekte aufgelistet.

In der Vergangenheit wurden Stabilisatoren in der Regel einzeln untersucht, wie die Untersuchungen zu PTZ und MeHQ zeigen. Zur Inhibierung von ungewollten Polymerisationen kommt unter anderem das Restab[™]-System der BASF SE zum Einsatz. Dabei handelt es sich um ein Gemisch aus PTZ und MeHQ sowie einem Lösemittel. In dieser Arbeit wird der Einfluss verschiedener Gemische auf die Länge der Inhibierungsperiode untersucht. Weiter sind die Abbaureaktionen der Stabilisatoren während der Lagerung nur für einzelne Stabilisatoren und teilweise auch nur unvollständig bekannt. Aus diesem Grund wurden neben einzelnen Stabilisatoren auch verschiedene Zusammensetzungen an Mischungen untersucht. Erste Untersuchungen zeigten eine Verlängerung der Lagerstabilität von Mischungen im Vergleich zu den reinen Stabilisatoren [Sch2015]. Die Aufklärung dieses Phänomens ist neben der kinetischen Beschreibung der Abbaureaktionen und der Identifikation von Abbauprodukten ein Ziel dieser Arbeit.

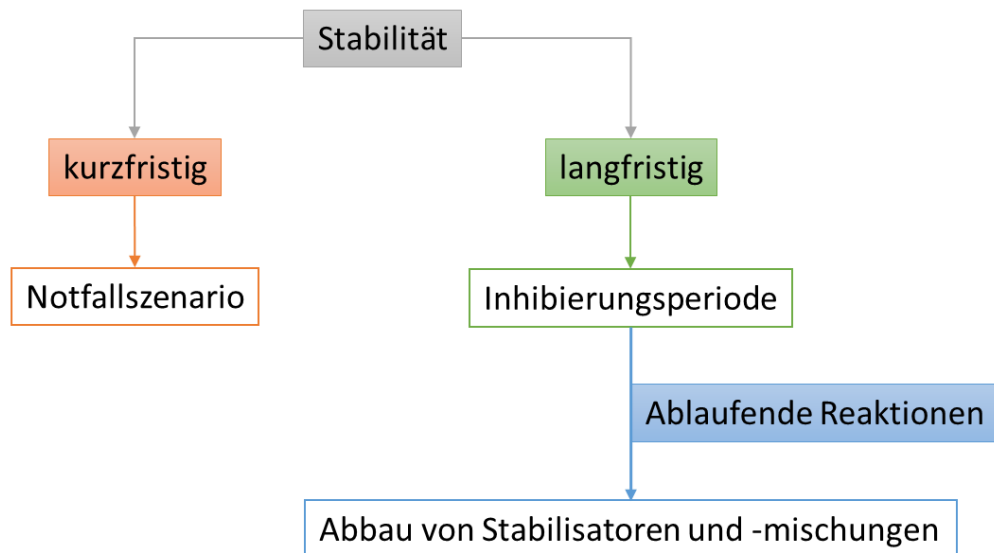


Abbildung 2-3 Schematische Darstellung der untersuchten Teilaspekte der Stabilität.

Tabelle 2-1 Zu untersuchende Monomere und Stabilisatoren der einzelnen Teilaspekte.

Teilaspekt der Stabilität	zu untersuchende Monomere	zu untersuchende Stabilisatoren
Notfallszenario	AA, MAA, BA, MA	PTZ, MeHQ, HQ, HO-Tempo und HO-Tempo-Derivate
Inhibierungsperiode	AA, MAA, BA, MA	PTZ, MeHQ, HQ, HO-Tempo, HO-Tempo-Derivate und weitere Mischungen
Abbau von Stabilisatormischungen	AA	PTZ, HQ, HO-Tempo und weitere Mischungen

Die geplanten Untersuchungen dienen dem Vergleich und der Bewertung der verschiedenen Stabilisatoren auf ihre Eignung als Notfallstabilisatoren (Stoppen einer unkontrollierten Polymerisation) sowie eines Einsatzes als Lagerstabilisator bzw. der Stabilisierung eines Monomers nach einem Störfall bei erhöhter Temperatur. Das Verständnis der ablaufenden Reaktionen bzw. der kritischen Parameter dient langfristig der Erhöhung der Sicherheit im Umgang mit Acrylsäure und deren Derivaten.

3. Theorie

Neben der allgemeinen Betrachtung von radikalischen Polymerisationsreaktionen werden in diesem Kapitel vor allem die verschiedenen Stabilisatoren und die Radikalabfangreaktionen betrachtet.

3.1.1. Radikalische Polymerisation

Bei der freien radikalischen Polymerisation werden Polymerketten ausgehend von der Reaktion eines Radikals mit einem ungesättigten Monomer gebildet. Vinylmonomere sind dafür besonders geeignet. Die Reaktion wird in vier Schritte unterteilt:

- Initiation
- Start
- Kettenwachstum
- Terminierung, bzw. Kettenabbruch.

I. Initiation

Die Radikale können chemisch, thermisch, elektrisch oder durch Strahlung gebildet werden. Meist wird einer Monomerlösung ein Radikalstarter zugegeben, der dann nach Zugabe der entsprechenden Energie zerfällt und die Polymerisation initiiert. Die Initiierung verläuft in der Regel langsamer als die Startreaktion und wird dadurch zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Polymerisation. Die Bildung der Radikale wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$I \xrightarrow{k_i} 2R \cdot$$
$$r_i = -\frac{dc(I)}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dc(R\cdot)}{dt} = k_i \cdot c(I). \quad (3.1)$$

Beim häufig verwandten Azoisobutyronitril (AIBN) handelt es sich um einen thermischen Initiator, der bei 30 – 80 °C unter Abgabe von Stickstoff in zwei Cyanopropyl-Radikale zerfällt. Alternativ kann die Azobindung auch mit UV-Strahlung gespalten werden (Abbildung 3-1).

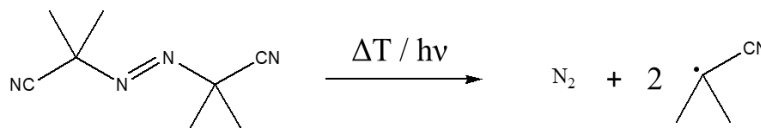


Abbildung 3-1 AIBN-Zerfall zu Stickstoff und Cyanopropyl-Radikalen [Tie2014].

Redox-Initiatoren bilden schon bei geringen Temperaturen und in wässriger Lösung Radikale. Geeignete Systeme bestehen aus Metallionen, Wasserstoffperoxid, Hydroperoxiden und Alkoholen. In Abbildung 3-2 sind drei häufig genutzte Systeme aufgelistet:

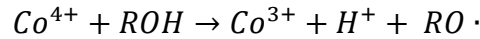
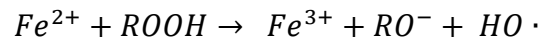
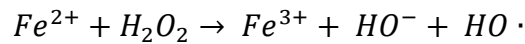


Abbildung 3-2 Initiierung durch Redoxprozesse [Tie2014].

Allgemein gilt, dass nicht jedes Initiatormolekül bzw. -radikal eine Polymerisationsreaktion startet. Die Radikalrekombination (Käfigeffekt) und der Initiatorverbrauch ohne Bildung von Radikalen sind mögliche Nebenreaktionen.

II. Startreaktion

An das in der Initiierungsreaktion gebildete Radikal wird ein Monomer addiert. Das gebildete Radikal kann neben einer Wachstumsreaktion auch andere Reaktionen eingehen. Zur Beschreibung der Effizienz des Initiatorradikals wird der Ausbeutefaktor f , der unter anderem von Initiator und eingesetztem Lösemittel abhängt, eingeführt:

$$R \cdot + M \xrightarrow{k_{st}} RM_1 \cdot$$

$$r_{st} = -\frac{dc(R \cdot)}{dt} = -2 \cdot k_i \cdot f \cdot c(I) = k_{st} \cdot c(R \cdot) \cdot c(M) \quad (3.2)$$

III. Kettenwachstum

Während des Wachstums werden an das Radikal weitere Monomereinheiten addiert. Es bilden sich lange Makromoleküle. Bei der mathematischen Beschreibung wird angenommen, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit kettenlängenunabhängig ist:

$$RM_n \cdot + M \xrightarrow{k_p} RM_{n+1} \cdot$$

$$r_p = -\frac{dc(M)}{dt} = k_p \cdot c(RM_n \cdot) \cdot c(M) \quad (3.3)$$

IV. Terminierung

Durch Reaktion von zwei Radikalen kommt es zum Kettenabbruch. Die Radikale kombinieren oder gehen eine Disproportionierungsreaktion ein. Beide Fälle können mit der folgenden Gleichung beschrieben werden:

$$RM_n \cdot + RM_n \cdot \xrightarrow{k_t} RM_{n+m}$$

$$r_t = -\frac{dc(RM_{n/m} \cdot)}{dt} = k_{pt} \cdot c^2(RM_{n/m} \cdot) \quad (3.4)$$

Während des Wachstums stellt sich ein quasistationärer Zustand (Bodenstein'sches Stationaritätsprinzip) ein. Die Anzahl der gebildeten Radikale ist genauso groß wie die der terminierten Radikale. Als Bruttoreaktionsgleichung (Polymerisationsgeschwindigkeit) aus den

vorangegangenen Reaktionsschritten lässt sich der quasistationäre Zustand mit folgender Gleichung beschreiben:

$$r_{brutto} = -\frac{k_p \cdot \sqrt{(2 \cdot k_i \cdot f)}}{\sqrt{k_t}} \cdot c(M) \cdot \sqrt{c(I)} \quad (3.5)$$

Während des stationären Zustands liegt die Radikalkonzentration in der Lösung im Bereich von $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ [Mos1997]. Mit den von Schulze [Sch1999] bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Wachstums- und die Abbruchreaktion berechnete Brand, dass für Acrylsäure im stationären Zustand die Kettenwachstumsgeschwindigkeit um den Faktor 44.000 höher als die Kettenabbruchsgeschwindigkeit ist [Bra2011].

3.1.2. Stabilität

Die Stabilität der Monomere hängt von mehreren Parametern, welche teilweise in komplexen Wechselwirkungen zueinander stehen, ab. Neben Herstellverfahren und der Menge an Nebenprodukten spielt auch die Historie der Charge eine wichtige Rolle. Dazu gehören unter anderem Temperaturunterschiede bei Lagerung und Transport, die Menge an zugesetztem Wasser sowie gelöste Metallionen aus Lagertanks und Rohrleitungen.

Weiter haben zugesetztes Wasser und die Konzentration an gelöstem Sauerstoff einen großen Einfluss auf die Qualität von Acrylsäure, da durch Wasser die Bildung von Oligomeren wie Di- und Triacrylsäure gefördert wird, wie Brand und Pfeifer in ihren Arbeiten zeigen konnten [Bra2011], [Pfe2016].

Durch den Einsatz von Stabilisatoren soll eine verfrühte Polymerisation, welche durch ungewollte Radikale ausgelöst wird, verhindert werden. Radikale können durch verschiedene Vorgänge gebildet werden (Abbildung 3-3).

Man unterscheidet chemische und thermische Initiatoren sowie Strahlung. Zu den chemischen Initiatoren gehören bewusst zugesetzte Initiatoren in der Produktion aber auch Verunreinigungen, wie Nebenprodukte oder gelöste Metallionen [Bec2002].

Durch die genannten Einflussfaktoren können Stabilitätsuntersuchungen von zwei Chargen teilweise voneinander abweichen.



Abbildung 3-3 Einflussparameter auf die Stabilität von Acrylsäure und Acrylaten.

Im Allgemeinen werden sowohl Inhibitoren als auch Retarder (Verzögerer) unter dem Begriff Stabilisator zusammengefasst. Als Retarder werden definitionsgemäß Substanzen bezeichnet, die die Polymerisationsgeschwindigkeit senken und dadurch die Reaktion verlangsamen. Sie verhindern die Reaktion allerdings nicht. Nach Abbau des Retarders erreicht die

Reaktionsgeschwindigkeit den Wert ohne Zugabe von Retarder. Inhibitoren verhindern die Polymerisation solange, bis sie verbraucht sind. Die dann folgende Reaktion verläuft wie die Reaktion ohne die Anwesenheit des Inhibitors. Die Zeitspanne bis der Inhibitor verbraucht ist, wird als Inhibierungsperiode bezeichnet. Idealerweise ist die Inhibierungsperiode proportional zur Konzentration des Inhibitors (Abbildung 3-4).

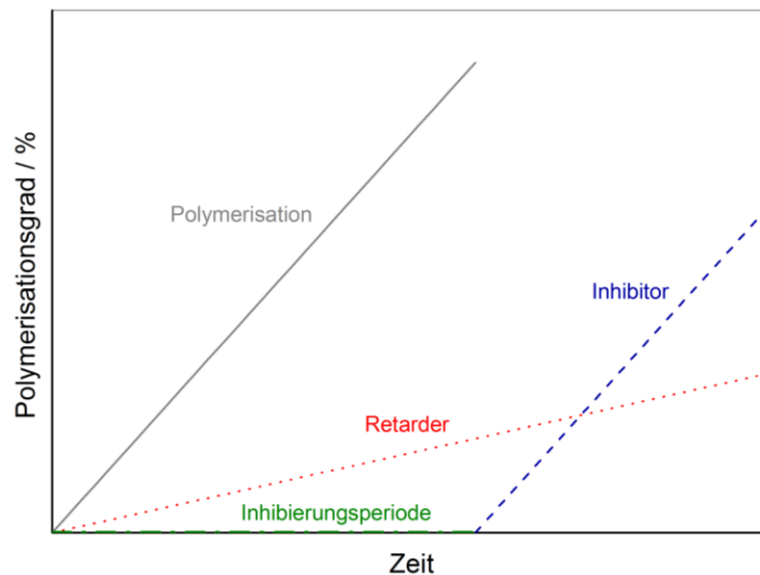


Abbildung 3-4 Schematische Darstellung des Unterschieds zwischen Retarder und Inhibitor nach [Dou1982].

Der Stabilisator kann mit den vorliegenden Radikalen verschiedene Reaktionen eingehen. Die folgenden beiden Reaktionen zeigen, wie ein Radikal ($R\cdot$) mit einem Inhibitor (IH) reagieren kann (Abbildung 3-5). Bei beiden Reaktionen werden unreaktive Radikale gebildet. In Reaktion (1) ist das gebildete Inhibitorradikal soweit stabilisiert, dass es keine Kettenwachstumsreaktionen eingehen kann. Nach diesem Mechanismus reagieren phenolische Verbindungen. In (2) ist die Reaktion von chinoiden Verbindungen zu einem ebenfalls unreaktiven Radikal gezeigt.

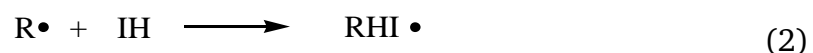


Abbildung 3-5 Reaktion von Radikal und Inhibitor unter Bildung unreaktiver Radikale [Dou1982].

Die Reaktionen (3) bis (5) zeigen Reaktionen des Inhibitors mit einer Polymerkette ($P\cdot$). Dabei kann am Polymer eine terminale Doppelbindung gebildet werden (3), ein Wasserstoffatom vom Inhibitor abstrahiert werden (4) oder durch eine Additionsreaktion die Radikalfunktionalität auf den Inhibitor übertragen werden (5). Bei jeder Reaktion ist das gebildete Radikal für eine Kettenwachstumsreaktion zu unreaktiv.

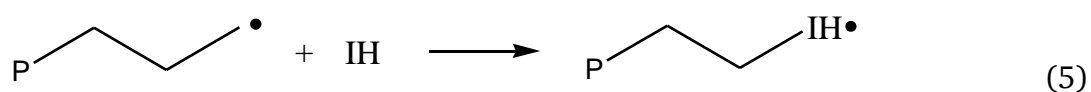
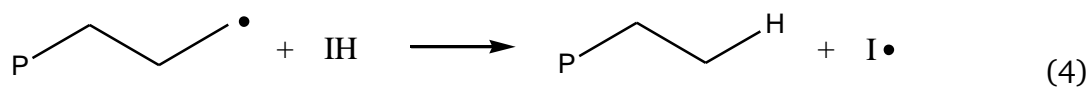
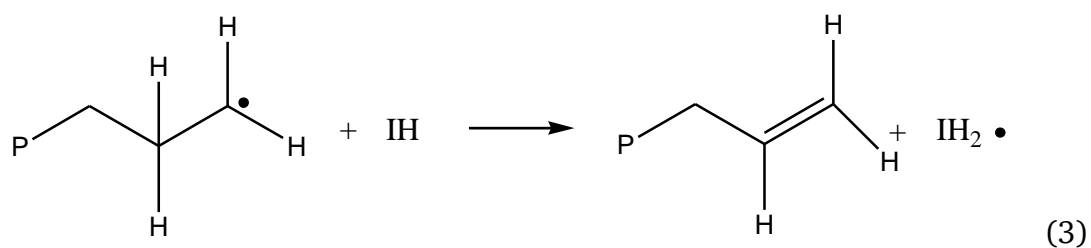


Abbildung 3-6 Reaktionsschema der möglichen Reaktionen von Inhibitor und Polymerkette [Dou1982].

In der Praxis lassen sich Stabilisatoren oft nicht eindeutig der Gruppe der Inhibitoren oder Retarder zuordnen. Teilweise fehlen experimentelle Daten, die für eine eindeutige Zuordnung nötig sind. Im Folgenden wird deswegen allgemein der Begriff Stabilisator verwendet und nicht in Inhibitoren oder Retarder unterschieden.

3.1.3. Nebenprodukt Diacrylsäure

Die Bildung von Diacrylsäure wurde von [Sch1999], [Bec2003], [Egh2007], [Bra2008], [Pfe2016] beschrieben und in [Wam1988], [BAS1997], [Opi2009], [Pfe2009], [Har2012], [Bra2011], [Pfe2016] näher untersucht. Das beinhaltet bei [Bra2011], [Pfe2016] auch die Reaktion von Acrylsäure und der Oligomere mit Wasser.

Während der Lagerung bildet Acrylsäure verschiedene Oligomerisierungsprodukte. Durch eine Michael-Addition werden Diacrylsäure (DiAA), Triacrylsäure (TriAA) und höhere Oligomere wie Tri- und Tetracrylsäure gebildet. Die Bildung von Diacrylsäure ist unerwünscht, da bei der anschließenden Polymerisation durch den Einbau von Diacrylsäure die Polymereigenschaften verändert werden. Die Michael-Addition, in Abbildung 3-7 dargestellt, lässt sich nicht inhibieren. Die Gegenwart von Wasser begünstigt die Bildung von Diacrylsäure zusätzlich.

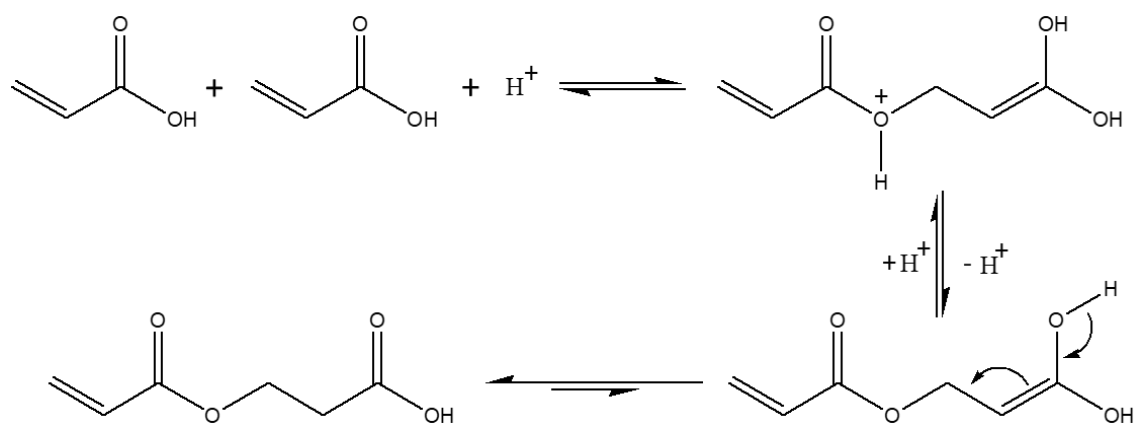


Abbildung 3-7 Bildungsmechanismus von Diacrylsäure über eine Michael-Addition [Cla2011].

Die gebildete Acrylsäure kann durch Addition weiterer Acrylsäuremonomere zu höheren Oligomeren weiterreagieren. In Gegenwart von Wasser sind allerdings auch die Bildung von 3-Hydroxypropionsäure (3-HPA) und 3-Hydroxydiacrylsäure (3-HDiAA) möglich. Die Bildungsreaktionen von 3-HPA und 3-HDiAA wurden in der Arbeit von Pfeifer näher untersucht [Pfe2016].

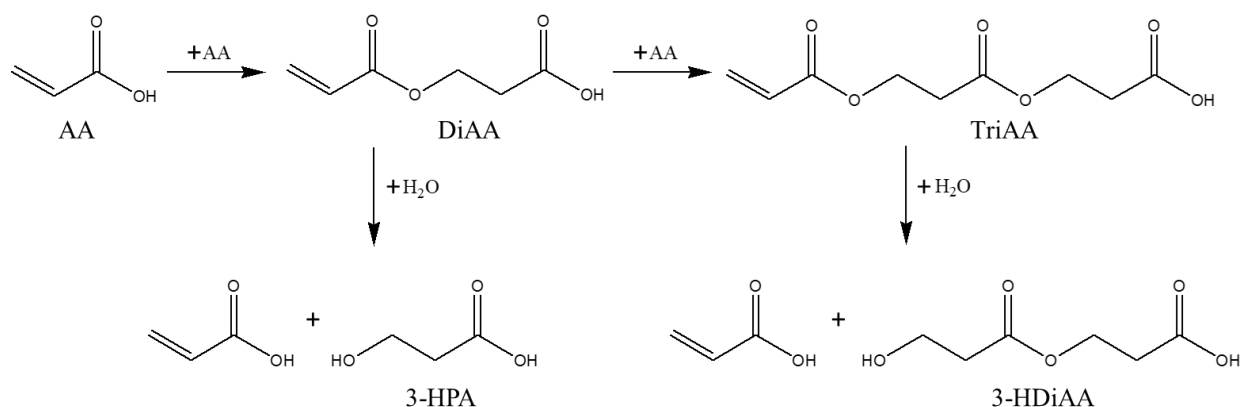


Abbildung 3-8 Reaktionsschema der Bildung der Nebenprodukte aus Acrylsäure in Anwesenheit von Wasser nach [Pfe2016].

3.1.4. Sauerstoff

Im Monomer gelöster Sauerstoff ist aus zwei Gründen wichtig. Zum einen inhibiert Sauerstoff selbst Radikale, zum anderen wird er bei der Stabilisierung mit z.B. MeHQ benötigt.

Im Sauerstoffmolekül sind die beiden Sauerstoffatome über eine σ -Bindung und eine π -Bindung verbunden. Die paramagnetische Eigenschaft und der Diradikalcharakter des Sauerstoffs lassen sich auf zwei ungepaarte Elektronen im antibindenden Molekülorbital im Grundzustand zurückführen [Rie2007].

Trotz des diradikalischen Charakters hat Sauerstoff eine inhibierende Wirkung. Die Wirkung verläuft nach folgendem Mechanismus [Sch1956], [Hen1956]:

Sauerstoff reagiert mit Monomerradikalen zu Peroxidradikalen. Diese Reaktion läuft sehr schnell ab, die Reaktionsgeschwindigkeit beträgt $10^8 \text{ L (mol s)}^{-1}$ und ist damit annähernd diffusionslimitiert. Die Addition eines Radikals an ein Monomer ist mit einer Reaktionsgeschwindigkeit von $10^2 \text{ L (mol s)}^{-1}$ im Vergleich deutlich langsamer [Bra2011]. Die Reaktivität der Peroxidradikale ist allerdings deutlich schlechter als die der Monomerradikale. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist um den Faktor 10 bis 1000 größer als die Addition eines Monomers an das Peroxidradikal (Abbildung 3-9) [Gal1974].

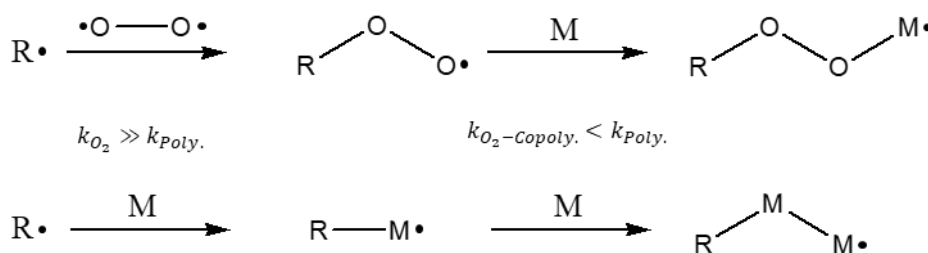


Abbildung 3-9 Verbrauch von Sauerstoff in einer Monomerlösung.

Weiter bilden sich Ketten aus Sauerstoff-Monomer-Einheiten (Abbildung 3-10). Diese Ketten stabilisieren die Lösung zusätzlich, wobei die Ketten aber nur bei niedrigen Temperaturen stabil sind. Bei höheren Temperaturen, ab 60°C , zerfallen diese. Die Sauerstoffradikale sind dann sehr reaktiv und führen zu einer beschleunigten Destabilisierung bzw. Reaktion indem sie weitere Polymerisationsreaktionen initiieren [Lev1987].

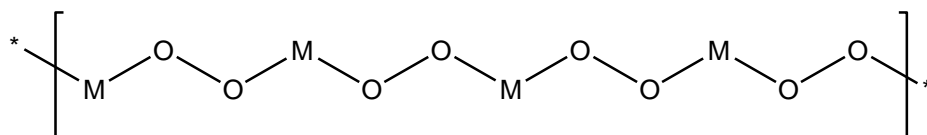


Abbildung 3-10 Copolymerkette aus Sauerstoff und Monomer, mit M = Styrol, Acrylsäure, MMA nach [Hen1969] und [Bra2011].

Die von Acrylsäure und Methacrylsäure gebildeten Peroxide sind der Grund für die Stabilität der Monomere bei niedrigen Temperaturen. Allerdings lassen sich diese Ergebnisse nicht direkt auf andere Monomere wie Vinylacetat übertragen [Lev1993].

Bei der Lagerung wird kontinuierlich Sauerstoff verbraucht, sodass die Lagerung unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre stattfindet. Acrylate dürfen keinesfalls unter Inertgasen gelagert werden.

Schulze konnte in ihrer Arbeit zeigen, dass unstabilisierte Monomere einen höheren Verbrauch an gelöstem Sauerstoff zeigen als stabilisierte Monomere [Sch1999].

3.1.5. Phenothiazin

Phenothiazin (PTZ) wird als Prozessstabilisator für Acrylsäure eingesetzt. Das Molekül wurde erstmals 1883 von Bernthsen synthetisiert und unter dem Namen Thiodiphenylamin beschrieben [Ber1883]. Die Herstellung erfolgt dabei über die Cyclisierung von Diphenylaminen mit Schwefel und Iod als Katalysator oder über halogenierte Nitrobenzole mit substituierten Thiophenolen. Weiter werden PTZ und dessen Derivate unter anderem als Antihistaminika und für die Produktion von Pharmazeutika wie Neuroleptika und Antiemetika verwendet [Tau2012].

Unter Prozessbedingungen, Temperaturen von über 100 °C und Stickstoffatmosphäre, hat sich PTZ als Stabilisator für Acrylsäure durchgesetzt. PTZ ist in der Lage zuverlässig Radikale unter diesen Bedingungen abzufangen. Durch Detektion von PTZ im laufenden Prozess können Aussagen über die Stabilität des Monomers getroffen werden [Bec2006A]. Da PTZ und die Folgeprodukte der Stabilisierung stark färbend sind, wird es nicht als Lagerstabilisator eingesetzt [Lev1985]. Nach der Produktion wird PTZ mittels Rektifikation entfernt und gegen den nichtfärbenden Lagerstabilisator 4-Methoxyphenol (MeHQ) ausgetauscht. MeHQ wird in Kapitel 3.1.7 genauer erläutert.

Die Reaktion von PTZ mit den primären Alkylradikalen verläuft nach dem Schema in Abbildung 3-11:

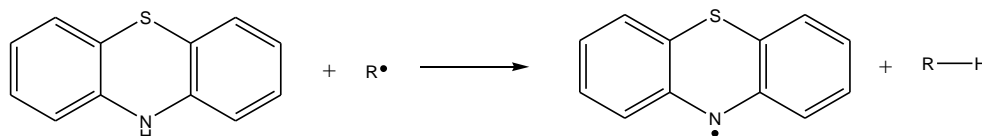


Abbildung 3-11 Reaktion von PTZ mit primären Alkylradikalen.

PTZ stabilisiert das Alkylradikal durch homolytische Spaltung der N-H-Bindung, wodurch der Wasserstoff vom Alkylradikal abstrahiert wird. Das gebildete PTZ-Radikal wird durch die beiden aromatischen Ringe stabilisiert und reagiert somit nicht als Initiator für eine radikalische Kettenreaktion. Diese Reaktion verläuft schneller als die Anlagerung von gelöstem Sauerstoff. Aus diesem Grund können sich in Acrylsäure, welche mit PTZ stabilisiert ist, keine Sauerstoff-Monomer-Copolymere ausbilden. Für die Stabilisierung von Acrylsäure mit PTZ wird kein gelöster Sauerstoff benötigt, weswegen PTZ zu den anaeroben Stabilisatoren zählt. In seiner Arbeit konnte Levy zeigen, dass PTZ sehr viel schneller mit primären Radikalen, die thermisch gebildet werden, reagiert als mit Peroxidradikalen. Die Anwesenheit von Sauerstoff führt zu einem erhöhten PTZ-Verbrauch, da PTZ oxidiert wird [Lev1985]. Becker konnte in seiner Arbeit zeigen, dass PTZ unter Luftatmosphäre stärker verbraucht wird als unter Stickstoffatmosphäre. Mit zunehmender Temperatur steigt unter Luftatmosphäre ebenfalls der PTZ-Anteil, der durch Oxidation verbraucht wird [Bec2003].

Obwohl PTZ in der Literatur als anaerober Stabilisator beschrieben wird, konnte Nicholson in seiner Arbeit von 1991 zeigen, dass für Methacrylsäure eine optimale Sauerstoffkonzentration existiert. Brand hat diese in seiner Arbeit auf Grundlage der Daten von Nicolson mittels Gaußfunktion ein Wert von 5,4 % (L L⁻¹) Sauerstoff im Sättigungsgas bestimmt, was einer

Konzentration an gelöstem Sauerstoff von 17 ppm (g g^{-1}) entspricht [Bra2011], [Nic1991]. Für Acrylsäure konnte Hartwig die optimale Konzentration mit 5,0 % (L L^{-1}) Sauerstoff im Sättigungsgas bestimmen, was einer Konzentration von 13 ppm (g g^{-1}) an gelöstem Sauerstoff entspricht [Har2012].

In Anwesenheit von Sauerstoff kann PTZ mit den aus Sauerstoff und primären Radikalen gebildeten Peroxiden reagieren. Dabei zersetzt PTZ die Peroxide, die dadurch keine radikalische Polymerisation starten können. Ein PTZ-Molekül reagiert dabei mit zwei Peroxiden und bildet Hydroperoxide (Abbildung 3-12). Diese oxidierten Formen des PTZ können, da das Wasserstoffatom am Stickstoff nicht abstrahiert wurde, noch wie in Abbildung 3-11 gezeigt, als Radikalfänger reagieren.

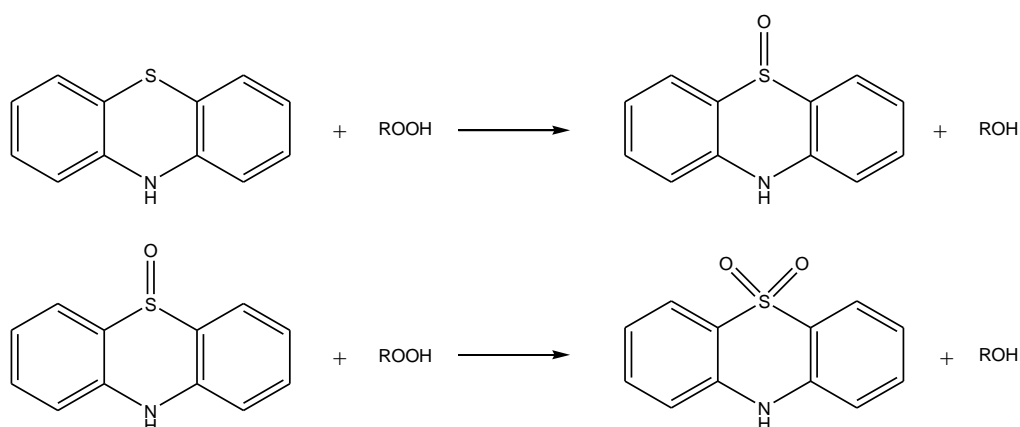


Abbildung 3-12 Reaktion von PTZ mit Peroxiden zu Hydroperoxiden.

Der Abbau von PTZ in AA wurde von Levy als Reaktion 0. Ordnung beschrieben. Bei Versuchen, die unter Luftatmosphäre durchgeführt wurden, war die Inhibierungsperiode deutlich kürzer als bei den Versuchen in Abwesenheit von Sauerstoff. Im Vergleich zu Versuchen, in denen der Abbau von PTZ in Propionsäure beobachtet wurde, fördert Sauerstoff den Verbrauch an PTZ [Lev1985]. Ein Grund dafür kann die oben gezeigte Reaktion von PTZ mit durch Sauerstoff gebildeten Peroxiden sein.

Hartwig untersuchte die Abbaureaktionen von PTZ in Acrylsäure und verglich diese Ergebnisse mit denen in Essigsäure. In seiner Arbeit konnte Hartwig neben verschiedenen Oxidationsprodukten auch 5 PTZ-Abbauprodukte identifizieren. Der Abbau findet zum einen auf thermischem Weg, zum anderen auf oxidativem Weg statt. In Abbildung 3-13 sind die fünf identifizierten Abbauprodukte gezeigt. Bei allen Verbindungen ist das Wasserstoffatom der Amin-Gruppe des PTZ substituiert, sodass das PTZ nicht mehr als Radikalfänger wirken kann.

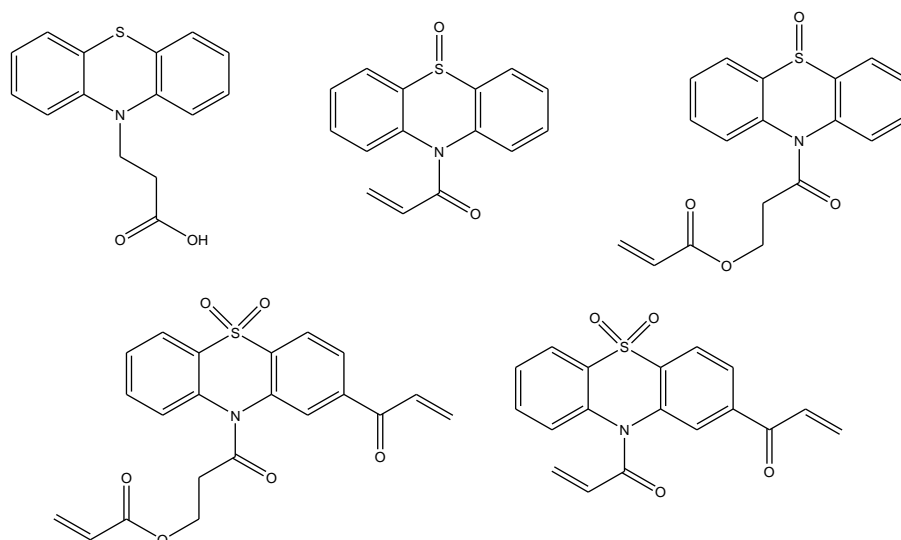


Abbildung 3-13 Identifizierte Abbauprodukte von PTZ nach [Har2012].

Die Abbaureaktion von PTZ folgt laut Hartwig einer Bruttoreaktionsgeschwindigkeit 1. Ordnung. Anfänglich verläuft die Reaktion exponentiell mit positiver Reaktionsordnung, wobei sie sich aber im späteren Verlauf linearisiert. Weiter konnte Hartwig in seiner Arbeit zeigen, dass für die Reaktionen von PTZ eine optimale Konzentration an gelöstem Sauerstoff vorliegt. Bei weniger als 14 ppm (g g^{-1}) gelösten Sauerstoffs konnte ein Minimum der Aktivierungsenergie für die Abbaureaktionen von PTZ gefunden werden. Die Anwesenheit von Sauerstoff beeinflusst sowohl den Abbau von PTZ, als auch die gebildeten Produkte [Har2012].

3.1.6. Hydrochinon

Hydrochinon (HQ) wird wie MeHQ als Lagerstabilisator verwendet. Allerdings ist die Verwendung von HQ begrenzt. Zum einen ist HQ toxikologisch bedenklich, zum anderen hat sich MeHQ als wesentlich effektiver herausgestellt.

HQ ist ein weißer, kristalliner Feststoff und wurde zuerst von Wöhler 1844 beschrieben. Zur Herstellung werden drei Verfahren großtechnisch betrieben. Zum einen die Hydroperoxidation von p-Diisopropylbenzol (p-DIPB), welches über die Zwischenstufe Dihydroperoxid (DHP) zu Hydrochinon mittels Luft oxidiert wird.

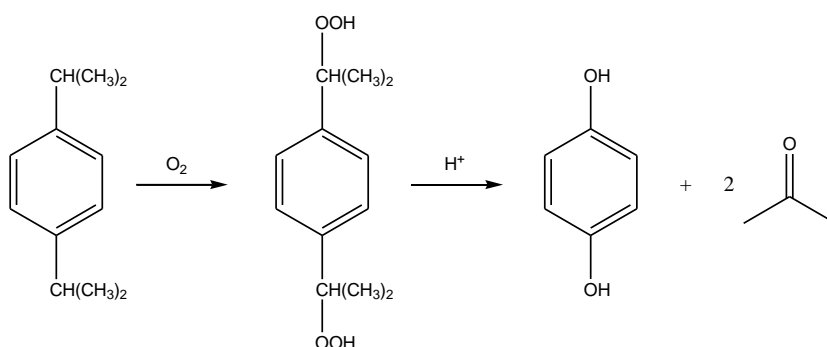


Abbildung 3-14 Herstellung von HQ aus p-Diisopropylbenzol.

Zum anderen wird die katalysierte Hydroxylierung von Phenol in wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung durchgeführt. Dabei entsteht ein Gemisch aus Hydrochinon und Brenzkatechin. Mittels Supersäuren oder modifizierten Zeolithen ist es möglich die Selektivität auf 99 % zu Gunsten des Hydrochinons zu verschieben.

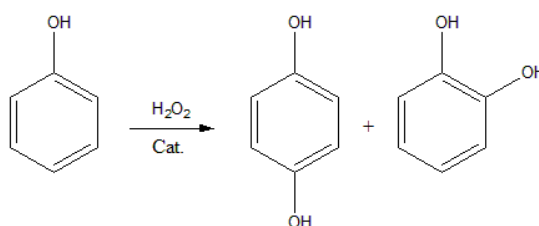


Abbildung 3-15 Herstellung von HQ aus Phenol mit Brenzkatechin als Nebenprodukt.

Das letzte Verfahren ist die Oxidation von Anilin, das älteste der drei Verfahren. Anilin wird in wässriger Schwefelsäure mit Mangandioxid zu p-Benzochinon umgesetzt. In einem zweiten Schritt wird dann p-Benzochinon zu Hydrochinon umgesetzt, was durch eine Reduzierung mittels Eisen oder eine katalytische Hydrierung geschieht. Durch eine geringe Ausbeute von 85 % und große Mengen an Metallen, wie Mangan und Eisen, ist dieses Verfahren ökologisch bedenklich [Hud2012].

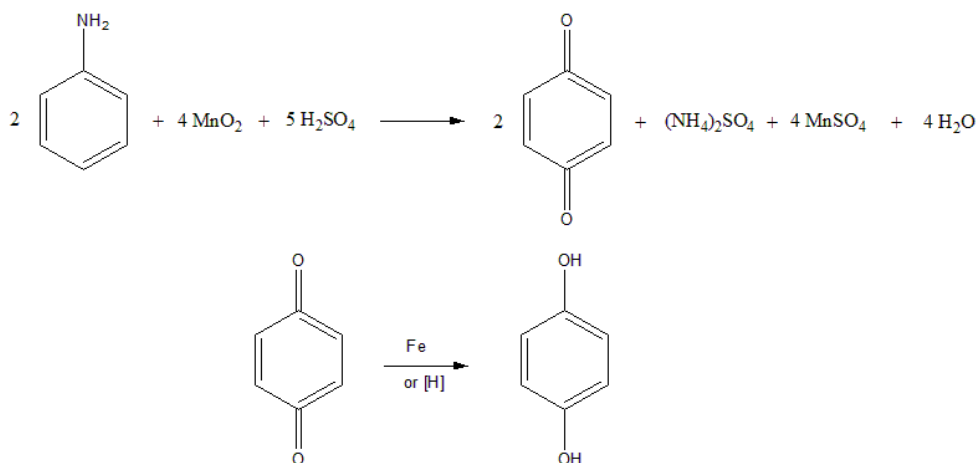


Abbildung 3-16 Herstellung von HQ aus Anilin über die Zwischenstufe Benzochinon.

Hydrochinon und dessen Derivate werden unter anderen in der Gummiindustrie, als Stabilisatoren für diverse Monomere, in Färbemitteln und Pigmenten, als Antioxidantien, in Agrochemikalien und in der Photographie in Entwicklerlösungen eingesetzt. Weiter werden HQ und dessen Derivate zur Herstellung einer Vielzahl von Polymeren inklusive Flüssigkristallpolyestern für hochfunktionale Kunststoffe, Verbundstoffe und Fasern verwendet [Hud2012].

Die Reaktivität von HQ ist der von Phenol sehr ähnlich, sodass eine Hydroxylgruppe in eine Ether- oder Estergruppe umgewandelt werden kann. Kommerziell bedeutende Derivate sind Hydrochinonmonomethylether (MeHQ), Hydrochinondimethylether und Hydrochinon-bis(2-hydroxyethyl)-ether.

Bei der Oxidation von Hydrochinon wird Benzochinon über die Zwischenstufe des Semichinon-Radikals gebildet. Die Fähigkeit von HQ, als Antioxidans zu reagieren, lässt sich auf die Bildung dieses Radikals und dessen Stabilität zurückführen.

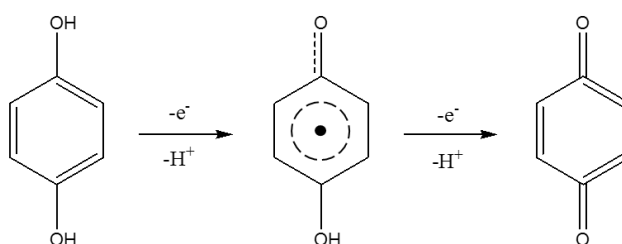


Abbildung 3-17 Bildung von Semibenzochinon und Benzochinon aus Hydrochinon nach [Hud2012].

Hydrochinon zeigte im Tierversuch eine krebserzeugende Wirkung und verursachte genetische Defekte, was für den Menschen bisher noch nicht bestätigt werden konnte. Dennoch ist im Umgang mit HQ darauf zu achten, dass die Bildung von Stäuben und Gasen vermieden wird, da HQ bei direktem Kontakt Augen und Haut reizt und sensibilisierend wirkt [MSDS-HQ], [Hud2012].

Der Mechanismus der Stabilisierung von HQ für Acrylsäure und Acrylate ist im Gegensatz zu MeHQ wenig erforscht. Durch die chemische Ähnlichkeit von HQ und MeHQ wird davon ausgegangen, dass der Stabilisierungsmechanismus ähnlich verläuft.

Untersuchungen der Stabilisierung von MAA mit HQ bei 100 °C zeigen deutlich die Notwendigkeit von gelöstem Sauerstoff. Allerdings gibt es für die Stabilisierung einen optimalen Bereich für die Sauerstoff-Konzentration. Die Inhibierungsperiode in MAA war bei 5000 ppm (0,5 vol.-% O₂ in N₂) am größten. Bei reinem Stickstoff oder Sauerstoff war die Inhibierungsperiode deutlich kleiner. Weiter ließ sich eine signifikante Abhängigkeit der Länge der Inhibierungsperiode von der HQ-Konzentration feststellen. Allerdings lag bei gleicher Konzentration die Länge der Inhibierungsperiode von HQ unter den Werten von MeHQ und deutlich unter den Werten von PTZ [Nic1991].

3.1.7. 4-Methoxyphenol

4-Methoxyphenol (MeHQ) wird überwiegend als Lagerstabilisator bei Acrylsäure und deren Derivaten eingesetzt. Auf Grund der hohen Reaktivität der Acrylsäure werden dieser 200 ppm (g g^{-1}) zugesetzt. Methacrylsäure und den Estern wird in der Regel nur eine geringere Menge von 15 ppm (g g^{-1}) zugesetzt.

MeHQ reagiert nicht direkt mit Acrylsäureradikalen, sondern kann nur mit Peroxidradikalen reagieren. Wie in Kapitel (Sauerstoff) beschrieben wurde, ist die Reaktion von gelöstem Sauerstoff mit Acrylsäure- und Acrylatradikalen sehr schnell, sodass bei Anwesenheit von Sauerstoff statt Alkylradikalen überwiegend Peroxidradikale vorliegen. Im Folgenden fängt MeHQ die Peroxidradikale ab. Dabei reagieren formal zwei Peroxidradikale mit einem MeHQ-Molekül. Tatsächlich liegt dieses Verhältnis aber bei etwas 1:6, wie Untersuchungen von Becker zeigen [Bec2006B]. Die ablaufenden Reaktionen sind schematisch in Abbildung 3-18 dargestellt.

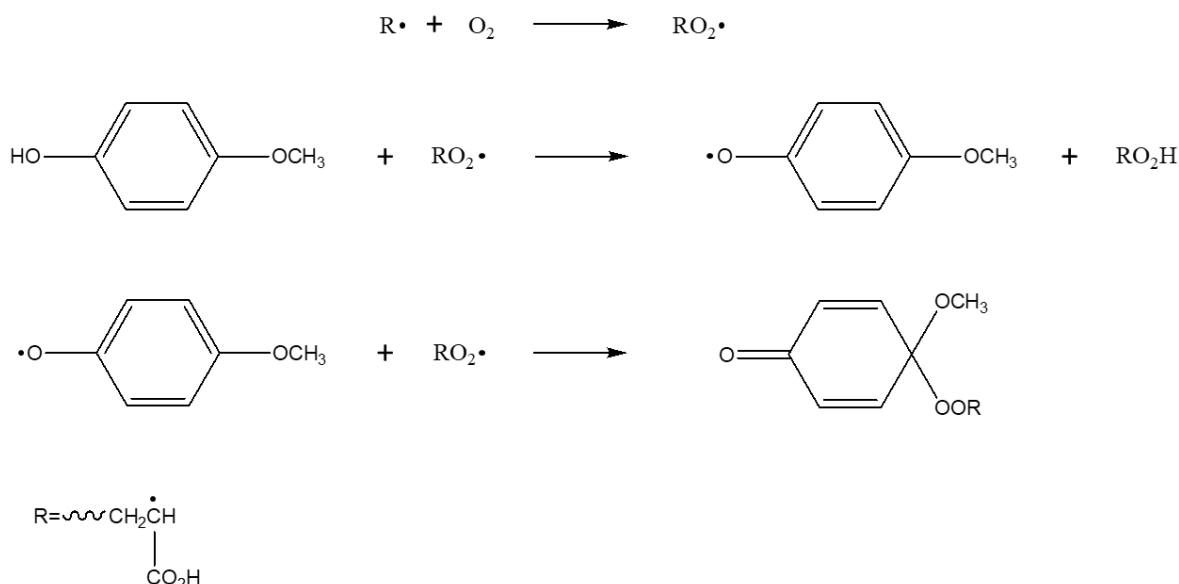


Abbildung 3-18 Reaktionsschema der Stabilisierung mit MeHQ nach [Kur1980].

Die beschriebene Reaktion ist typisch für eine phenolische Komponente, die Peroxidradikale besser abfängt als Kohlenstoffradikale [Lev1985]. Aus diesem Grund wird MeHQ auch als sekundärer Stabilisator bezeichnet [Har2011]. Die Zugabe von MeHQ verlangsamt den Verbrauch an gelöstem Sauerstoff, was zu einer Erhöhung der Lagerstabilität führt [Sch1998]. In Acrylsäure lösen sich allerdings nur 60 ppm (g g^{-1}) Sauerstoff unter Luftatmosphäre [Bec2003]. In seinen Untersuchungen konnte Harwtig zeigen, dass Sauerstoff vor MeHQ verbraucht wird. Dadurch wird die Menge an gelösten Sauerstoff zum limitierenden Faktor [Har2011], [Bec2006B]. Durch weitere Zugabe von Sauerstoff kann nicht verbrauchtes MeHQ aktiviert werden und so eine Inhibierung stattfinden. Ohne die Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff ist MeHQ fast unwirksam, weswegen Acrylsäure und Acrylate nur unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre gelagert werden dürfen.

MeHQ ist nicht färbend und kann durch Strippen des Monomers mit Stickstoff bei der späteren Polymerisation deaktiviert werden. Verschiedene Untersuchungen mit unterschiedlichen Acrylaten und den Inhibitoren MeHQ und PTZ haben gezeigt, dass der Inhibitor zwar die Länge der Inhibierungsphase beeinflusst, nicht aber das Kettenwachstum selbst. So ist ohne Inhibitor die Inhibierungsperiode kürzer, wobei gerade bei MeHQ die Menge an gelöstem Sauerstoff sehr entscheidend für die Effektivität ist [Cla1991].

3.1.8. HO-Tempo

Bei 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, im Folgenden HO-Tempo genannt, handelt es sich um ein stabiles Nitroxidradikal, welches bei Raumtemperatur als rötlicher Feststoff vorliegt. Als Nitroxidradikale bzw. Nitroxide werden N,N-disubstituierte NO-Radikale bezeichnet, welche zwischen dem Sauerstoff- und Stickstoffatom ein delokalisiertes ungepaartes Elektron aufweisen. Je nach Substituenten am Stickstoffatom kann das ungepaarte Elektron auch über diese delokalisiert werden, sodass sich mehr als die drei unten gezeigten Resonanzstrukturen ergeben (Abbildung 3-19). Die Beschaffenheit der Substituenten ist entscheidend für die Stabilität des Nitroxides, sodass verschiedene Nitroxide wie z.B. Tempo (2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl) und dessen Derivate mitunter mehrere Jahre stabil sind [Teb2011].

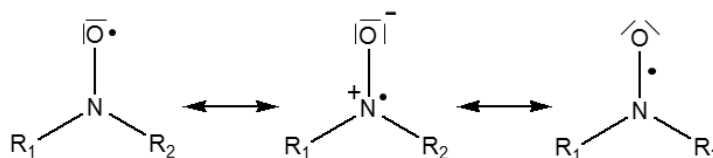


Abbildung 3-19 Resonanzstrukturen von Nitroxiden [Teb2011d]

I. Historie

Das erste beschriebene anorganische Nitroxid war 1845 das Fermy-Salz $\cdot\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$. Das erste organische Nitroxid, Porphyrexid, wurde 1901 von Piloty und Schwerin beschrieben, wobei man den radikalischen Charakter damals nicht erkannte. 1959 wurde von Lebedev und Kazarnivsky das beständige Nitroxid 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxylradikal (Oxo-Tempo) beschrieben. Oxo-Tempo ist synthetisch leicht zugänglich und dient außerdem als Ausgangsmaterial für weitere verschiedene Nitroxide wie unter anderem Tempo und 4-(N-Acetyl)-Tempo.

II. Charakterisierung

Mittels ESR-Spektroskopie lassen sich Nitroxide als paramagnetische Verbindungen sehr gut untersuchen. Aus den ESR-Spektren lässt sich die Kopplungskonstante a^{N} bestimmen, die Aussagen über die Spindichte an Stickstoff- und Sauerstoffatomen erlaubt. Für das ungepaarte Elektron lässt sich eine Resonanzstabilisierung von 120 kJ mol^{-1} bestimmen. Für die N-O-Bindung konnte eine Länge von 1,23 bis 1,29 Å mittels Röntgen- und Elektronenbeugung bestimmt werden. Die Länge einer N-O-Einfachbindung liegt bei 1,44 Å und einer N-O-Doppelbindung bei etwa 1,20 Å, sodass von einem partiellen Doppelbindungscharakter der N-O-Bindung mit einer Bindungsordnung von 1,5 ausgegangen werden kann.

III. Herstellung und Reaktivität

Durch die direkte Oxidation von sekundären Aminen können die entsprechenden Nitroxide synthetisiert werden. Als Katalysatoren werden Wolframat-, Molybdat- und Vanadat-

Verbindungen mit stöchiometrischen Mengen an Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel verwendet. Alternativ können die entsprechenden Hydroxylamine mit milden Oxidationsmitteln wie Nickelperoxid und Natriumperiodat zu den Nitroxiden umgesetzt werden.

HO-Tempo wird unter anderem durch die Oxidation von 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit Wasserstoffperoxid und Natriumwolframat hergestellt. Diese Reaktion wurde 1964 von Rozantsev beschrieben (Abbildung 3-20) [Sos1976].

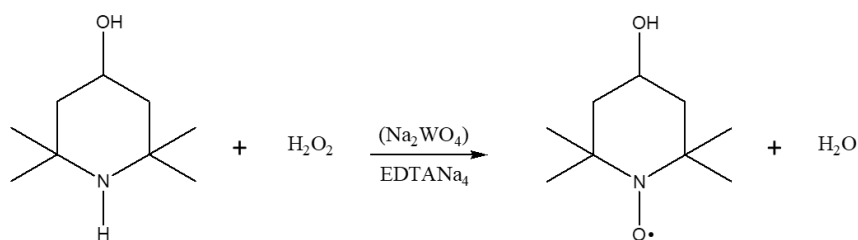


Abbildung 3-20 Synthese von HO-Tempo nach [Sos1976].

Als Substituenten für die Nitroxylgruppe eignen sich grundsätzlich primäre, sekundäre und tertiäre Alkylgruppen, wobei nur tertiäre Alkylgruppen das Nitroxid soweit stabilisieren, dass eine Disproportionierung in die entsprechenden Nitrone und Hydroxylamine verhindert wird. Durch die Reaktion von Nitronen mit metallorganischen Basen werden die entsprechenden Hydroxylamine hergestellt, welche dann direkt zu den entsprechenden Nitroxiden oxidiert werden können. Durch Reaktion von Nukleophilen mit Nitronen und anschließender Hydrolyse werden ebenfalls Hydroxylamine gebildet, die dann ebenfalls zu Nitroxiden oxidiert werden können. Weiter reagieren Nitrone als Radikalfänger unter Bildung der entsprechenden Nitroxide. Die bei dieser Reaktion in Gegenwart von Radikalen erzeugten Nitroxide neigen zur Dimerisierung zu den entsprechenden Alkoxyaminen.

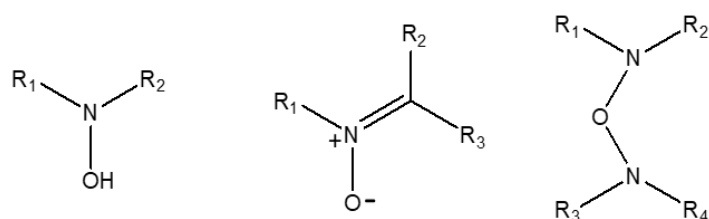


Abbildung 3-21 Allgemeine Struktur eines Hydroxylamins (links), eines Nitrons (Mitte) und eines Alkoxyamins (rechts).

Nitroxide sind schwache Brönsted-Basen und werden nur unter stark sauren Bedingungen am Sauerstoffatom protoniert.

Einige Nitroxide lassen sich zu den entsprechenden Oxoammoniumsalzen oxidieren. Diese Reaktion ist reversibel, die Reduktion der Nitroxide zu den entsprechenden Aminoalkoxidionen jedoch nicht (Abbildung 3-22).

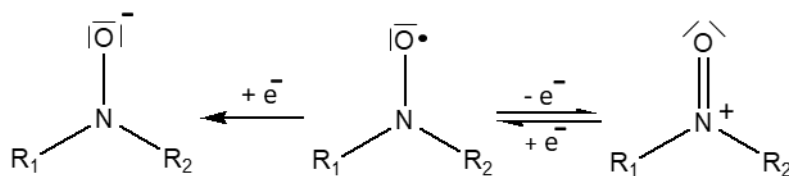


Abbildung 3-22 Reaktionsschema der elektrochemischen Oxidation (reversibel) und Reduktion (nicht reversibel) von Nitroxiden.

IV. Anwendung

Nitroxide werden unter anderem zur Oxidation von primären und sekundären Alkoholen zu den entsprechenden Aldehyden, Ketonen oder Carbonsäuren eingesetzt. Bei Untersuchungen zeigte sich, dass nicht die Nitroxide direkt als Oxidationsmittel reagieren, sondern das entsprechende Oxoammoniumsalz, dass während der Reaktion gebildet wird.

In Abbildung 3-23 ist die Reaktion von Tempo mit einer Säure gezeigt. Tempo disproportioniert dabei zum Oxoammoniumsalz und zum Hydroxylammoniumsalz. Abhängig vom Gegenion lassen sich einige dieser Salze als stabile Substanzen isolieren. Teilweise werden sie als stöchiometrische Oxidationsmittel eingesetzt.

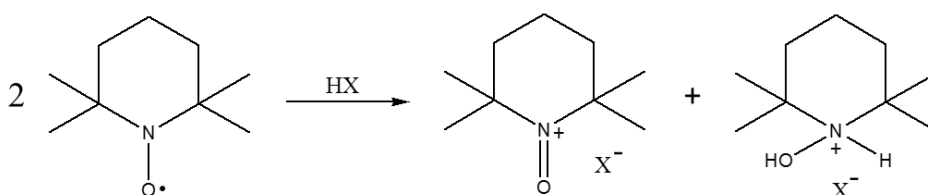


Abbildung 3-23 Bildung von Oxoammoniumsalz und Hydroxylammoniumsalz aus Tempo mit Säure HX nach [Teb2011].

Der Einsatz von z.B. Tempo-Derivaten als Reduktionsmittel erfolgt teilweise mit Cokatalysatoren, die das gebildete Oxoammoniumsalz wieder in das Nitroxid überführen, so dass vom Nitroxid für die Reaktion nur katalytische Mengen benötigt werden.

Zur besseren Verwendung in technischen Prozessen werden Nitroxide immobilisiert. Als Trägermaterialien werden unter anderem Siliciumdioxid und graphitüberzogene Nanopartikel sowie Polymere verwendet.

Ein weiteres bedeutendes Anwendungsgebiet haben Nitroxide in der Radikalchemie. Unter Bildung von Alkoxyaminen werden kohlenstoffzentrierte Radikale abgefangen. Die Reaktion ist in der Regel sehr schnell, wobei die Geschwindigkeit jedoch maßgeblich von der Struktur des Radikals und des Nitroxids abhängt. Für Tempo konnte für die Abfangreaktion von kohlenstoffzentrierten Radikalen bei Raumtemperatur eine Geschwindigkeitskonstante im Bereich von $5 \cdot 10^7$ bis $2 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden [Teb2011].

Weiter werden Nitroxide als Antioxidantien in biochemischen Systemen eingesetzt, da sie in der Lage sind, Superoxide und Peroxide abzubauen.

Nitroxide werden wegen ihres radikalischen Charakters in der Polymerchemie für die nitroxidvermittelte Polymerisation (nitroxide-mediated radical polymerization, NMRP) verwendet. Diese Methode ermöglicht neben der Synthese verschiedener Polymere auch eine

Kontrolle des Molekulargewichts. Die Kontrolle ist durch die Reversibilität des Alkoxyamins zum entsprechenden Nitroxid und der Polymerkette mit radikalischem Rest gegeben. Die Konzentration an Polymerradikalen bleibt während der gesamten Reaktion niedrig, sodass Dimerisierungs- und Disproportionierungsreaktionen weitgehend unterdrückt werden. Das kann mit dem „persistent radical effect“ erklärt werden, der besagt, dass nicht das Produkt der Homodimerisierung der jeweiligen Radikale, sondern das Kreuzkupplungsprodukt gebildet wird, wenn ein Radikal lang- und das andere eher kurzlebig ist und beide Radikale mit etwa gleicher Geschwindigkeit gebildet werden. Die Kupplung des C-zentrierten Radikals mit dem Nitroxid wird durch die Akkumulation des langlebigen Nitroxids gefördert [Teb2011].

Für die NMRP sind eine Reihe von Nitroxiden untersucht worden. Häufig wird Tempo für die kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol und dessen Derivaten eingesetzt. Tempo fungiert dabei sowohl als Initiator als auch Regulator. Dabei ist allerdings zu beachten, dass Tempo und dessen Derivate für die kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol, nicht jedoch für Acrylsäure und Acrylate eingesetzt werden können. Die NMRP von Acrylaten ist dennoch möglich, wobei aber auf spezielle Nitroxide zurückgegriffen werden muss. Diese sind dann in der Lage neben Acrylaten auch mit Acrylsäure, Diene und Acrylamide eine kontrollierte NMRP durchzuführen.

Ein Vorteil der NMRP im Gegensatz zu anderen Methoden liegt in der Toleranz einer Vielzahl von funktionellen Gruppen, wodurch sowohl funktionell- als auch strukturell anspruchsvolle Polymere synthetisiert werden können.

4. Experimenteller Teil

Die durchgeführten Arbeiten sind in zwei Facetten, kurzfristige und langfristige Stabilisierung, mit insgesamt drei Teilaspekten unterteilt. Bei den Teilaspekten handelt es sich um das Szenario der Notfallstabilisierung (1), Messungen der Inhibierungsperiode bzw. der Lagerstabilität (2) und kinetische Untersuchungen zum Abbau von Stabilisatormischungen (3) (Abbildung 4-1). Im Folgenden werden die durchgeführten Arbeiten für jeden Teilaspekt beschrieben. Auswertung und Diskussion folgen dann in Kapitel 5.

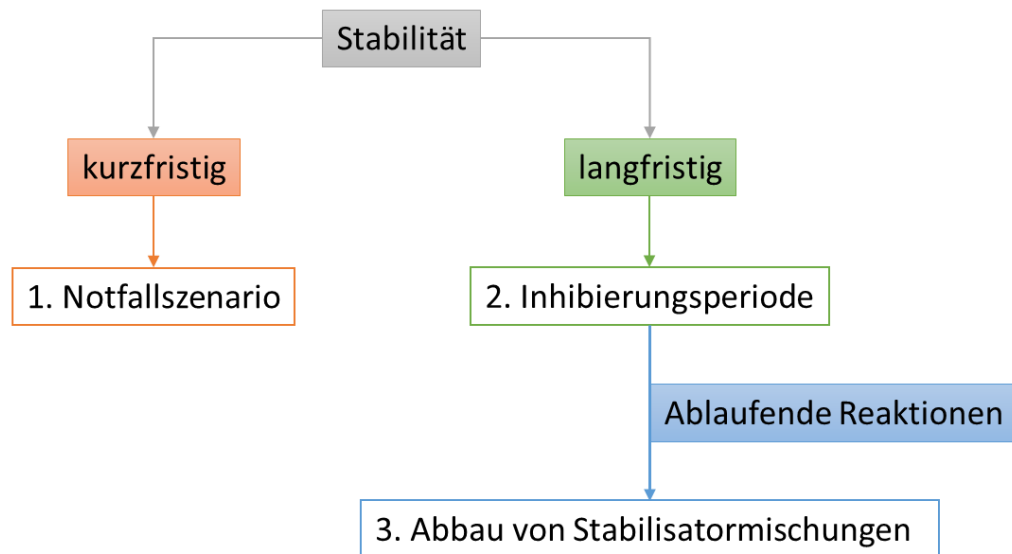


Abbildung 4-1 Schematische Darstellung der untersuchten Teilaspekte der Stabilität.

4.1. Notfallszenario

Die Stabilisatoren werden auf ihre Eignung als Notfallstabilisatoren hin untersucht. Dabei soll der zugegebene Stabilisator möglichst schnell die vorliegenden Radikale abfangen. Werden die Radikale zu langsam abgefangen oder ist die Menge an Stabilisator zu gering, kann der Runaway nicht verhindert, sondern eventuell nur verzögert werden.

In Abbildung 4-2 ist der allgemeine Temperatur-Zeit-Verlauf einer Messung dargestellt. Die Monomerlösung wird in der Aufheizphase auf die Zieltemperatur erwärmt. In der nächsten Phase, der Inhibierungsperiode, bleibt die Monomerlösung bei der Zieltemperatur. Es werden durch die thermische Belastung Radikale gebildet, die jedoch noch nicht zu einem Runaway führen. Erst, wenn zu viele Radikale vorliegen, startet der Runaway. Dieser ist durch einen sehr schnellen Anstieg der Temperatur im Minutenbereich gekennzeichnet. In diesem Moment muss der Stabilisator zugegeben werden. Wird er rechtzeitig zugegeben, kommt es nicht zur Polymerisation. Bei einem zu späten Eingreifen kann die Polymerisation nicht mehr gestoppt werden. Neben der Menge an Stabilisator ist auch der Zeitpunkt, wann die Lösung injiziert wird, für eine erfolgreiche Notfallstabilisierung entscheidend. Diese Eingreifgrenze wurde ebenfalls experimentell bestimmt.

Es wird neben der minimalen Stabilisatormenge, die für eine erfolgreiche Stabilisierung sicher benötigt wird, auch die Menge bestimmt, bei der noch ein Runaway stattfindet. Zwischen diesen beiden Konzentrationen liegt ein Übergangsbereich, in dem sowohl eine Stabilisierung, als auch ein Runaway auftreten können.

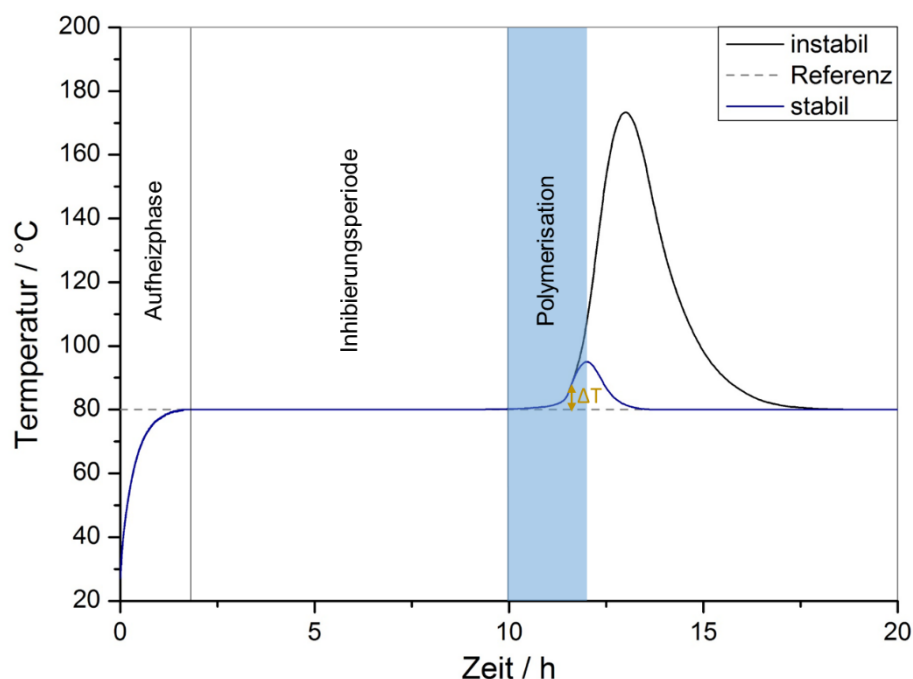


Abbildung 4-2 Schematischer Messverlauf einer Notfallstabilisierungsmessung.

4.1.1. Durchführung

Zur Bestimmung der minimalen Menge an Stabilisator, die für eine erfolgreiche Notfallstabilisierung benötigt wird, wird eine Anlage mit isoperibol betriebenen Reaktoren verwendet. Die Reaktoren sowie die Anlage wurde in der Arbeit von A. Hartwig detailliert beschrieben [Har2011]. Der Reaktor mit Zubehör ist in Abbildung 4-3 gezeigt.

Für die Messung wird ein entstabilisiertes Monomer verwendet, da so mögliche Wechselwirkungen mit Resten des Lagerstabilisators vermieden werden.



Abbildung 4-3 Reaktionsglas mit Magnetrührkern, Glas-Hülse, Teflon- und Edelstrahlscheibe und Edelstahlschraubdeckel (von links), rechts der fertige Reaktor ohne Magnetrührkern.

Das entstabilisierte Monomer wird in das Glas gefüllt und nach Zugabe des Rührfischs verschlossen. Nach Einwaage der Stabilisatorlösung in den Schlauch wird alles in die Anlage einbaut und temperiert. Nach Erreichen der Zieltemperatur wird die Eingreifgrenze eingestellt. Der Versuch ist dann beendet, wenn die Eingreifgrenze überschritten und die Stabilisatorlösung injiziert wurde. Als Lösemittel für die Stabilisatoren wurde N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) verwendet. Zur Auswertung werden das Temperatur-Zeit-Protokoll sowie die optische Bewertung des Reaktors herangezogen. In Abbildung 4-4 ist der schematische Aufbau der Anlage dargestellt.

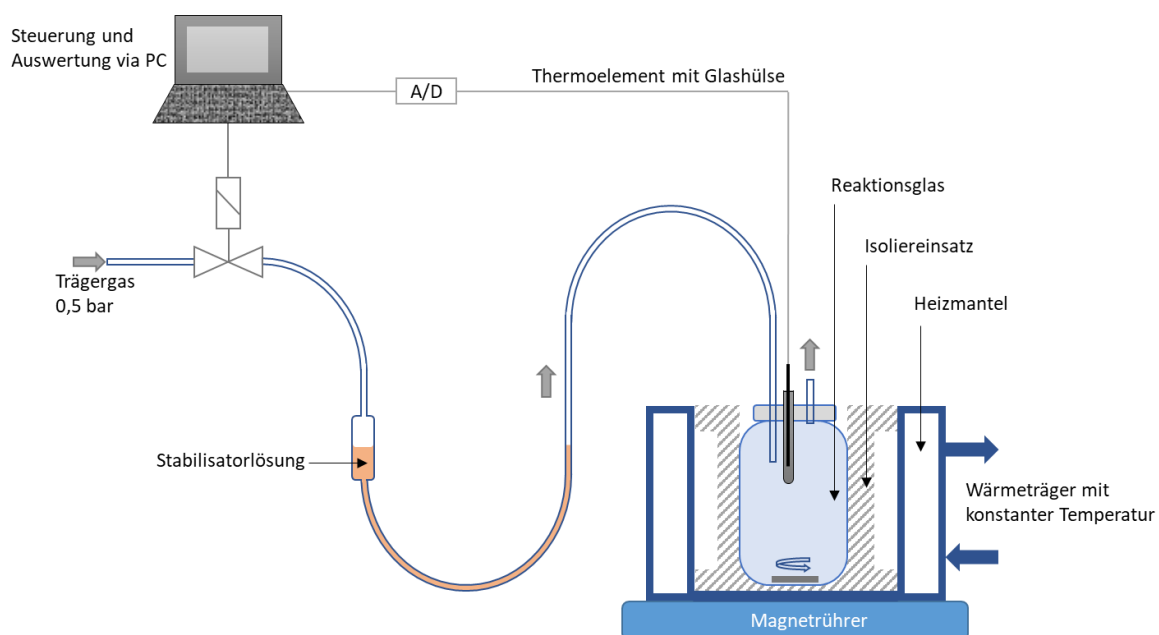


Abbildung 4-4 Schematischer Aufbau der Anlage mit isoperiblen Reaktoren.

Durch Zugabe von Wasser wurde Acrylsäure verdünnt. Dadurch konnten die maximale Temperatur des Runaways abgemildert und explosionsartige Zersetzungsreaktionen vermindert werden. Die bei der Polymerisation freiwerdende Polymerisationswärme ist bei den anderen untersuchten Monomeren niedriger als bei Acrylsäure, weswegen diesen kein Wasser zugesetzt wurde.

Butylacrylat wurde unter den gleichen Bedingungen (Temperatur und Eingreifgrenze) wie Acrylsäure untersucht. Bedingt durch die geringere Dichte von Butylacrylat im Vergleich zu Acrylsäure konnte nur eine geringe Einwaage eingesetzt werden.

Die Versuche mit Methacrylsäure mussten mit einer geringeren Eingreifgrenze als bei Acrylsäure und Butylacrylat durchgeführt werden, da zu Beginn der Reaktion nur eine geringe Wärmetönung detektierbar war.

Methylacrylat spielt durch seinen geringen Siedepunkt von 80 °C eine Sonderrolle. Wegen des hohen Dampfdrucks wurde die Temperatur auf 50 °C gesenkt. Des Weiteren musste wegen der bei dieser Temperatur geringen Radikalbildungsrate mit einem Initiator gearbeitet werden. Dazu wurde AIBN (α, α' -Azoisobutyronitrile) in Verbindung mit einer UV-Lampe (Lumatec Superlite 400) benutzt. Die verwendete Menge an AIBN entspricht dabei 600 ppm (g g^{-1}) bzw. 315 ppm (mol mol^{-1}) bezogen auf die eingesetzte Menge an Methylacrylat. Das Monomer wurde dabei etwa 60 s bestrahlt.

Die Versuchsparmeter der einzelnen Monomere ist in Tabelle 4-1 aufgelistet.

Tabelle 4-1 Versuchsparameter für die Notfallstabilisierungsversuche der verschiedenen Monomere.

Monomer	Einwaage / g	Wasser / g	Temperatur / °C	Eingreifgrenze / °C	AIBN / g
Acrylsäure*	27	3	80	5	0
Butylacrylat	25	0	80	5	0
Methacrylsäure	26	0	80	2	0
Methylacrylat	25	0	50	3	0,015

* die minimale Stabilisatormengen für PTZ, MeHQ, HQ und HO-Tempo wurden im Rahmen der Masterarbeit bestimmt [Sch2015]

Die Auswertung der Versuche erfolgt über das aufgezeichnete Temperatur-Zeit-Profil sowie über die optische Untersuchung der Lösung nach Ende des Versuchs.

Für alle Monomere wurde die minimale Stabilisatormenge für PTZ, MeHQ, HQ und HO-Tempo bestimmt. Für Acrylsäure fanden diese Messungen im Rahmen einer Masterarbeit statt. Für AA wurden zusätzlich noch Tempo und Oxo-Tempo als Derivate von HO-Tempo auf ihre Eignung hin untersucht.

Für alle Monomere wurde jeweils ein Blindversuch mit Wasser und NMP durchgeführt. Nach Erreichen der Eingreifgrenze wurden 10 % (g g^{-1}) bezogen auf das Monomer zugeben. Es zeigte sich, dass weder Wasser noch NMP eine stabilisierende Wirkung aufweisen.

4.1.1.1. Entfernung des Lagerstabilisators

I. Acrylsäure und Methacrylsäure

Acrylsäure hat einen Schmelzpunkt von 13 °C [MSDS-AA]. Durch fraktionierte Kristallisation ist es daher leicht möglich, den Lagerstabilisator zu entfernen. Diese Methode wurde nach der Vorschrift von Hartwig durchgeführt [Har2011]. Dazu werden zweimal je ein Liter Acrylsäure komplett aufgetaut und dann in der Gefriertruhe bei -18 °C eingefroren, bis nur noch etwa 100 ml Flüssigkeit vorhanden ist. Die flüssige Phase wird entsorgt und der Vorgang noch zweimal wiederholt. Nach Vereinigung der beiden Fraktionen wird die Lösung noch ein weiteres Mal umkristallisiert. Bis zur Verwendung wird die Acrylsäure im Kühl- oder Gefrierschrank gelagert.

Bei Methacrylsäure liegt der Schmelzpunkt bei etwa 16 °C [MSDS-MAA]. Dadurch ist es wie bei der Acrylsäure möglich, den Lagerstabilisator MeHQ durch fraktionierte Kristallisation zu entfernen.

II. Butylacrylat

Bei Butylacrylat liegt der Schmelzpunkt bei $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ [MSDS-BA]. Das fraktionierte Kristallisieren des Lagerstabilisators ist somit nur mit Tieftemperaturkryostaten möglich. Eine weitere Möglichkeit ist die Destillation von Butylacrylat. Dabei kann es allerdings zu einer ungewollten Polymerisation kommen.

In seiner Arbeit beschreibt Hartwig die Absorption des Lagerstabilisators an Al_2O_3 . Dazu werden zur Entstabilisierung von 1 L Butylacrylat 300 g Al_2O_3 mit etwas Lösung aufgeschlämmt und dann in eine Säule gegeben. Ein Vorlauf von etwa 200 mL wird verworfen. Das entstabilisierte Butylacrylat wird ebenfalls im Kühlschrank gelagert.

III. Methylacrylat

Der Schmelzpunkt von Methylacrylat liegt mit $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ wie beim Butylacrylat sehr tief [MSDS-MA]. Mittels Al_2O_3 sollte der Lagerstabilisator ebenfalls entfernt werden. Allerdings zeigten HPLC-Kontrollen, dass diese Methode nicht funktionierte. Deswegen wurde die im Folgenden beschriebene Methode zur Entstabilisierung angewandt.

200 ml Methylacrylat werden mit je 30 ml 1 M NaOH sechsmal ausgeschüttelt. Die Monomerphase wird im Anschluss mit je 30 ml VE-Wasser sechsmal ausgeschüttelt und neutral gewaschen. Das feuchte Methylacrylat wird über Nacht über Natriumsulfat im Kühlschrank getrocknet.

Nach Abtrennung des Trockenmittels wird das entstabilisierte Monomer im Kühlschrank gelagert.

4.2. Messungen der Inhibierungsperiode

Zur Bestimmung der Inhibierungsperiode werden verschiedene Mischungen in Langhalsampullen verschmolzen und in einem Heizblock temperiert. Die Langhalsampullen haben ein Volumen von etwa 10 ml und einen etwa 4 cm langen verjüngten Hals mit Brechring, der mittels Brenner nach dem Begasen verschmolzen wird. Zum Begasen wird die Lösung mit der gewünschten Sauerstoff-Stickstoffmischung gesättigt und direkt mittels Kartuschenbrenner verschlossen. Die über der Mischung befindliche Menge an Luft kann bei der Auswertung vernachlässigt werden, wie Hartwig in seiner Arbeit zeigen konnte [Har2012]. Die präparierten Ampullen werden dann im unten gezeigten Heizblock temperiert. Der Heizblock ist aus Aluminium, in das mehrere Aussparungen für die Ampullen gebohrt sind. Der Heizblock wird mittels Heizpatronen temperiert, wobei die Temperatur über ein Pt100-Thermoelement in mit Ethylenglykol gefüllten Ampullen bestimmt und mit einem PID-Regler geregelt wird. In Abbildung 4-5 ist der schematische Aufbau dargestellt. Die Überprüfung der IP erfolgt visuell, wobei die Messgenauigkeit von den gewählten Zeitintervallen abhängt. Bei den teilweise sehr langen IPs reicht diese Methode aus, um die IP abzuschätzen und die Mischungen miteinander zu vergleichen.

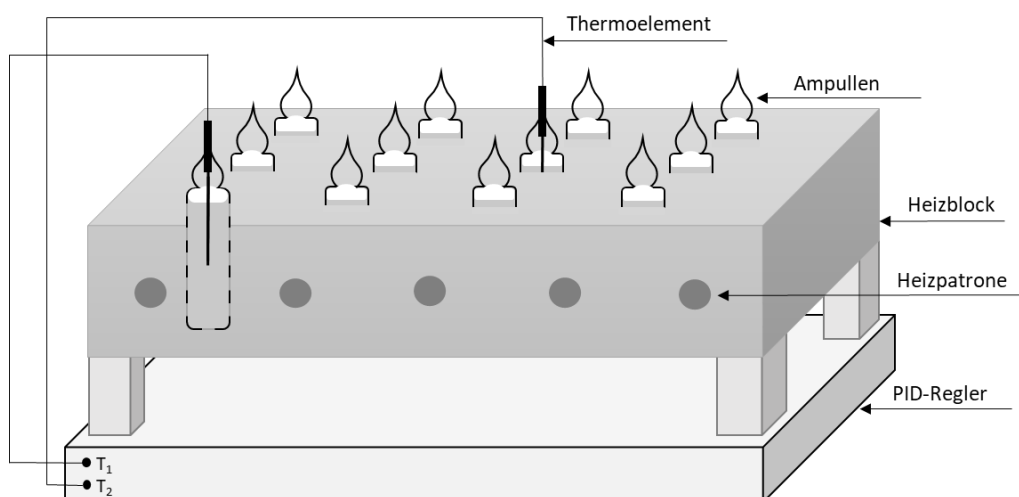


Abbildung 4-5 Schematische Darstellung des Heizblocks mit Spießampullen zur Bestimmung der IP.

Um die verschiedenen Stabilisatoren miteinander zu vergleichen, wurde jeweils die gleiche Konzentration in ppm (mol mol^{-1}) bezogen auf die Menge des Monomers zugegeben und unter jeweils denselben Bedingungen temperiert. Aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte bzw. der stark unterschiedlichen Reaktivität der Monomere wurden die in Tabelle 4-2 aufgeführten Temperaturen für die Messungen der verschiedenen Monomere gewählt.

Tabelle 4-2 Temperaturen bei denen die IP-Messungen durchgeführt wurden.

Monomer	Temperatur / °C
Acrylsäure	100
Butylacrylat	110
Methacrylsäure	100
Methylacrylat	70

Als Bezugskonzentration wurde die Konzentration von PTZ nach Zugabe der RestabTM-Mischung eines Acrylsäuretanks gewählt. Das sind 50 kg RestabTM auf einen 100 m³ Tank Acrylsäure. Das entspricht einer PTZ-Konzentration von 60 ppm (mol mol⁻¹) bzw. 167 ppm (g g⁻¹). In Gemischen wird die Konzentration an MeHQ mit 14 ppm (mol mol⁻¹) bzw. 24 ppm (g g⁻¹) als Bezugsgröße gewählt. Für Acrylsäure ergeben sich die in Tabelle 4-3 dargestellten Konzentrationen.

Tabelle 4-3 Konzentrationen der einzelnen Stabilisatoren in Acrylsäure.

Stabilisator	Konzentration / ppm (mol mol ⁻¹)	Konzentration / ppm (g g ⁻¹)
PTZ*	60	167
MeHQ*	60	104
HQ*	60	92
HO-Tempo*	60	144
PTZ + MeHQ*	60 + 14	167 + 24
PTZ + HQ	60 + 14	167 + 21
HO-Tempo + MeHQ*	60 + 14	144 + 24
HO-Tempo + HQ	60 + 14	144 + 21
Tempo	60	129
Oxo-Tempo	60	141
Tempo + MeHQ	60 + 14	129 + 24
Tempo + HQ	60 + 14	129 + 21
Oxo-Tempo + MeHQ	60 + 14	141 + 24
Oxo-Tempo + HQ	60 + 14	141 + 21

Die mit * markierten Mischungen wurden im Rahmen der Masterarbeit [Sch2015] untersucht.

Für Methacrylsäure bzw. Butyl- und Methylacrylat ergeben sich in Bezug auf die oben gewählte Bezugskonzentration von 60 ppm (mol mol⁻¹) für die Stabilisatoren folgende Konzentrationen in ppm (mol mol⁻¹) (Tabelle 4-4).

Tabelle 4-4 Konzentration der Stabilisatoren in den verschiedenen Monomeren MAA, BA und MA.

Stabilisator	Monomer (MAA, BA, MA)
	Konzentration / ppm (mol mol ⁻¹)
PTZ	60
MeHQ	60
HQ	60
HO-Tempo	60
PTZ + MeHQ	60 + 14
PTZ + HQ	60 + 14
HO-Tempo + MeHQ	60 + 14
HO-Tempo + HQ	60 + 14

Die in Tabelle 4-3 und Tabelle 4-4 genannten Stabilisatormengen werden immer zu stabilisiertem Monomer gegeben. Acrylsäure ist mit 200 ppm (g g⁻¹) bzw. 116 ppm (mol mol⁻¹) stabilisiert. Die anderen Monomere Butylacrylat, Methacrylsäure und Methylacrylat sind jeweils mit 15 ppm (g g⁻¹) stabilisiert, was jeweils 15 ppm (mol mol⁻¹) bei BA, 10 ppm (mol mol⁻¹) bei MAA, bzw. 10 ppm (mol mol⁻¹) bei MA entspricht.

Die genauen Konzentrationen der untersuchten Lösungen sind in Kapitel 9.1 im Anhang aufgeführt.

4.3. Kinetische Messungen in Acrylsäure

Für den sicheren Umgang mit Acrylsäure ist eine genaue Kenntnis der Einflussfaktoren, die auf die Stabilität wirken, von entscheidender Bedeutung. Die Einflussfaktoren wurden bereits in Kapitel 3.1.2. erläutert. Ein wichtiger Faktor sind dabei der Stabilisator und dessen Reaktionen mit dem Monomer. Der Abbau von Stabilisatoren in ungesättigten Verbindungen findet unter anderem über das Abfangen von gebildeten Monomerradikalen statt. Unter Lagerbedingungen ist die Radikalbildungsrate in der Regel niedrig, da sowohl die Temperatur niedrig als auch ausreichend Stabilisator vorhanden ist. Weitere Radikalbildner wie Strahlung und chemische Initiatoren werden ebenfalls weitgehend vermieden.

Für die Untersuchungen im Labor wird die Radikalbildungsrate durch Erhöhung der Temperatur gesteigert. Neben dem radikalischen Abbau der Stabilisatoren sind auch Reaktionen mit gelöstem Sauerstoff und dem Monomer möglich. Bei Einsatz von mehreren Stabilisatoren können diese ebenfalls miteinander reagieren, was Folgen auf die Abfangreaktionen der Radikale und die Langzeitstabilität hat.

Die Abbaureaktionen von einzelnen Stabilisatoren wie PTZ und MeHQ sind bereits eingehend untersucht und in der Literatur beschrieben worden (vgl. Kapitel 3.1.5., 3.1.7.). Allerdings wurden bisher noch keine Mischungen von verschiedenen Stabilisatoren untersucht. Wie die Messungen der Lagerstabilität in Kapitel 5.2. gezeigt haben, weisen die Mischungen teilweise eine signifikant höhere Inhibierungsperiode als die einzelnen Stabilisatoren auf. Dabei wiesen die Mischungen mit HQ im Vergleich zu den Mischungen mit MeHQ eine längere IP auf. Aus diesem Grund werden Mischungen aus HQ und PTZ sowie HQ und HO-Tempo in verschiedenen Zusammensetzungen untersucht. Um die Stabilisatoren und deren Mischungen besser miteinander zu vergleichen, wird neben dem Abbau der einzelnen Stabilisatoren auch die Inhibierungsperiode unter gleichen Bedingungen, das heißt Temperatur und Sauerstoffgehalt, bestimmt. In Kapitel 9.1 im Anhang sind die Anfangskonzentrationen der Stabilisatoren und -mischungen aufgelistet. Der Abbau von PTZ wurde bereits von Hartwig [Har2012] beschrieben, sodass als reine Stabilisatoren nur HQ und HO-Tempo untersucht wurden.

4.3.1. Bestimmung der IP

Die Messung der Inhibierungsperiode der untersuchten Mischungen wird wie in Kapitel 4.2. beschrieben durchgeführt. Für die Messung wird entstabilisierte Acrylsäure verwendet. Dadurch sind Reaktionen zwischen dem Lagerstabilisator MeHQ und den zugebenen Stabilisatoren ausgeschlossen. Um die Messungen miteinander zu vergleichen, werden vom Hauptstabilisator 60 ppm (mol mol^{-1}) und vom Zweitstabilisator 14 ppm (mol mol^{-1}) eingesetzt bzw. äquimolare Mengen eingesetzt.

Um den Effekt von Sauerstoff auf die Stabilisierung zu untersuchen, werden je drei Ampullen mit Stickstoff und je drei mit 20 % (L L^{-1}) Sauerstoff in Stickstoff (Luft) begast. Die Temperierung findet bei 80 °C statt, da bei dieser Temperatur ausreichend Radikale gebildet werden, die thermische Zersetzung der Stabilisatoren jedoch noch nicht die Hauptreaktion darstellt.

4.3.2. Kinetische Messungen des Stabilisatorabbaus

Für die Untersuchung des kinetischen Abbaus der Stabilisatoren und deren Mischungen wird zu entstabilisierter Acrylsäure die definierte Menge an Stabilisator gegeben. Es werden, wie in Kapitel 4.2. beschrieben, vom Hauptstabilisator 60 ppm (mol mol^{-1}) und vom Zweitstabilisator 14 ppm (mol mol^{-1}) bzw. äquimolare Mengen eingesetzt. Die Lösung wird anschließend mit Stickstoff oder Luft begast und in HPLC-Vials überführt. Dies geschah über Schläuche und mittels Überdruck des entsprechenden Sättigungsgases. Die HPLC-Vials werden in einer vorgeheizten Aluminiumplatte bei 80 °C temperiert, der schematische Abbau ist in Abbildung 4-6 dargestellt. Die Probennahme erfolgte nach festgelegtem Probenplan über einen Zeitraum von bis zu 500 h, abhängig von der untersuchten Stabilisatormischung.

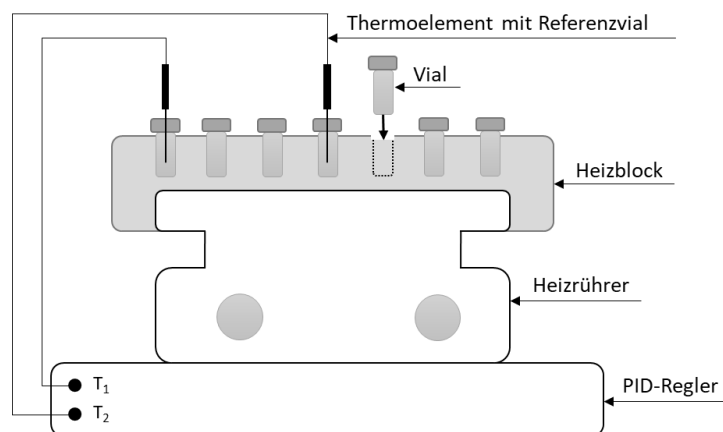


Abbildung 4-6 Schematische Darstellung der Heizplatte mit HPLC-Vials zur Messung des kinetischen Abbaus.

Die Analyse der Reaktionslösungen erfolgte mittels HPLC mit UV/VIS-Detektor der Firma Shimadzu. Die Gerätedaten sind im Anhang aufgelistet. Als Laufmittel wird eine Mischung aus je 50 Vol.-% Methanol und Wasser (bidest.) verwendet. Das Injektionsvolumen betrug $5 \mu\text{L}$, der Säulenofen wurde auf 40 °C temperiert. Die Laufzeiten sowie die Flussraten der verwendeten Methoden sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst. Die Retentionszeiten der Stabilisatoren und die für die Analyse verwendeten Wellenlängen sind in Tabelle 4-6 aufgelistet.

Tabelle 4-5 Laufzeit und Flussrate der verwendeten Methoden.

Methode	Laufzeit / min	Flussrate / ml min ⁻¹
HQ/PTZ	0 - 12	0,375
	12 - 13	0,375 - 1,5
	13 - 55	1,5
	55 - 56	1,5 - 0,375
	56 - 90	0,375
HQ/HO-Tempo	0 - 12	0,375
	12 - 13	0,375 - 1,5
	13 - 23	1,5
	23 - 24	1,5 - 0,375
	24 - 25	0,375

Tabelle 4-6 Retentionszeiten und Wellenlängen der untersuchten Stabilisatoren.

Stabilisator	Retentionszeit / min	Wellenlänge / nm
HQ	7,5	290
PTZ	60,0	251
HO-Tempo	11,6	245

Für die Bestimmung von Abbauprodukten wurden einzelne Proben mittels GC-MS und HPLC-MS in der MS-Abteilung der TU Darmstadt untersucht.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Auswertung ist in die drei Teilaspekte Notfallszenario (Kapitel 5.1), Messungen der Inhibierungsperiode (Kapitel 5.2) sowie Untersuchungen der ablaufenden Reaktionen und Abbau von Stabilisatormischungen (Kapitel 5.3) aufgeteilt. Zum besseren Verständnis der Zusammenhänge der drei Teilaspekte ist die schematische Darstellung in Abbildung 5-1 beigefügt. In Tabelle 5-1 sind die untersuchten Monomere und Stabilisatoren der drei Teilaspekte aufgelistet.

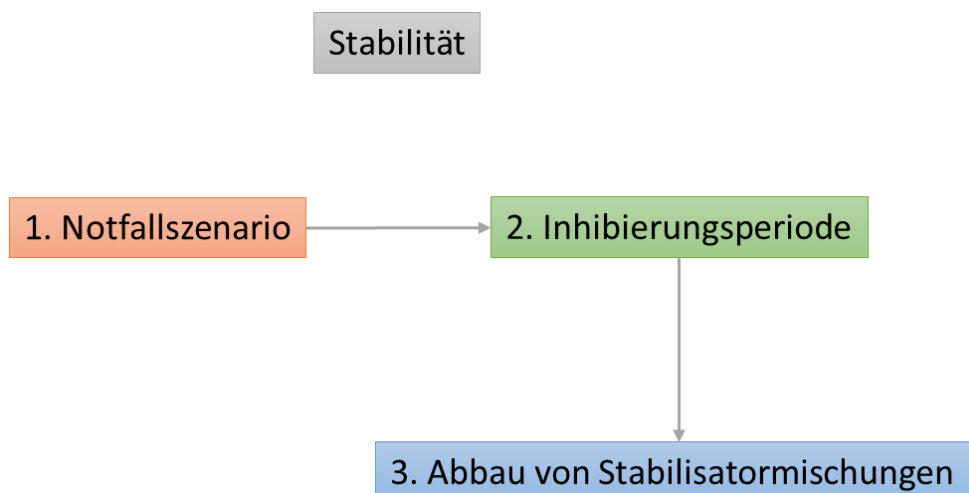


Abbildung 5-1 Reihenfolge der Auswertung der untersuchten Teilaspekte der Stabilität.

Tabelle 5-1 Untersuchte Monomere und Stabilisatoren der einzelnen Teilaspekte.

Teilaspekt der Stabilität	Untersuchte Monomere	Untersuchte Stabilisatoren
Notfallszenario	AA, MAA, BA, MA	PTZ, MeHQ, HQ, HO-Tempo und HO-Tempo-Derivate
Inhibierungsperiode	AA, MAA, BA, MA	PTZ, MeHQ, HQ, HO-Tempo, HO-Tempo-Derivate und weitere Mischungen
Abbau von Stabilisatormischungen	AA	PTZ, HQ, HO-Tempo und weitere Mischungen

5.1. Ergebnisse der Notfallstabilisierung

Um die Ergebnisse der Notfallstabilisierung besser einordnen zu können, werden die Ergebnisse der untersuchten Monomere nacheinander dargestellt und mit den Werten für Acrylsäure verglichen. Für die einzelnen Stabilisatoren konnte kein Grenzwert bestimmt werden. Die untere Grenze gibt eine Stabilisatormenge an, unterhalb der es sicher zu einem Runaway kommt. Im Übergangsbereich kann ein Runaway nicht sicher verhindert werden. Oberhalb des oberen Grenzwerts konnte die Polymerisation sicher gestoppt und der Runaway verhindert werden. Die Temperaturerhöhung war dabei nicht größer als 10 °C.

5.1.1. Acrylsäure

Die Notfallstabilisierung von Acrylsäure mit den Stabilisatoren PTZ, MeHQ, HQ und HO-Tempo wurde bereits während einer Masterarbeit untersucht [Sch2015]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-2 dargestellt.

Tabelle 5-2 Ergebnisse der Notfallstabilisierung von Acrylsäure [Sch2015].

Stabilisator	Runaway / ppm (mol mol ⁻¹)*	stabil / ppm (mol mol ⁻¹)*
PTZ	40 ± 1	43 ± 1
MeHQ	23 ± 1	30 ± 1
HQ	131 ± 1	135,4 ± 0,4
HO-Tempo	18,4 ± 0,3	20,0 ± 0,2

* bezogen auf die eingesetzte Menge an Monomer

Für eine erfolgreiche Notfallstabilisierung wird von HQ mit 135 ppm (mol mol⁻¹) mit Abstand die größte Menge benötigt.

Das Derivat MeHQ ist im Vergleich dazu deutlich effektiver. Es wurde nur etwa ein Viertel der Menge für die Stabilisierung benötigt.

Von HO-Tempo wurde die geringste Menge, 20 ppm (mol mol⁻¹), benötigt.

Im Vergleich dazu wurde von PTZ die doppelte Menge, 43 ppm (mol mol⁻¹) für die Stabilisierung benötigt.

Generell zeigte sich, dass alle untersuchten Stabilisatoren als Notfallstabilisatoren eingesetzt werden können. Die benötigten Mengen für eine erfolgreiche Stabilisierung unterscheiden sich teilweise erheblich, was bei der Erstellung eines Notfallkonzepts zwingend berücksichtigt werden sollte.

Als weitere Alternativen zu dem besonders geeigneten HO-Tempo wurden die beiden Derivate Tempo und Oxo-Tempo untersucht. Die dabei gemessenen Grenzen sind mit den Messungen von HO-Tempo identisch. Wie bei HO-Tempo konnte für die beiden Derivate die Grenze zwischen Stabilisierung und Runaway sehr genau definiert werden. Die identischen Werte für HO-Tempo und dessen Derivate zeigen, dass für die Radikalabfangreaktion die funktionelle

Gruppe an Position 4 scheinbar eine untergeordnete Rolle spielt. Die Tempo-Derivate sind durch die stabilisierte Radikalfunktionalität ausgezeichnete Radikalfänger.

Tabelle 5-3 Ergebnissen der Notfallstabilisierung für die Messungen der HO-Tempo-Derivate.

Stabilisator	Runaway / ppm (mol mol ⁻¹)*	stabil / ppm (mol mol ⁻¹)*
Tempo	18,6 ± 0,2	22 ± 2
Oxo-Tempo	19,2 ± 0,3	23 ± 1

* bezogen auf die eingesetzte Menge an Monomer

5.1.2. Methacrylsäure

Die Untersuchung der Methacrylsäure gestaltete sich dahingehend schwierig, dass bei einsetzender Reaktion im Vergleich zur Acrylsäure keine so eindeutige Wärmetönung auftrat. Allerdings ließ sich eine deutliche Trübung der Lösung beobachten. Diese konnte allerdings bedingt durch den Aufbau der Reaktoren nicht mit einer Trübungsmesssonde detektiert werden. Aus diesem Grund wurde die Eingreifgrenze auf eine Temperaturerhöhung von 2 °C gesenkt. Bei einer Temperaturerhöhung von 5 °C konnte der Runway auch bei Zugabe von über 1000 ppm (g g⁻¹) PTZ nicht verhindert werden. Die Reaktion war zu diesem Zeitpunkt bereits zu weit vorgeschritten. Das zeigt, wie wichtig es ist, bei einem einsetzenden Runaway die Stabilisatorlösung rechtzeitig zuzugeben.

Durch die frühere Injektion der Stabilisatorlösung bei einer Temperaturerhöhung von 2 °C war es möglich den Runaway zu stoppen und die Methacrylsäure wieder zu stabilisieren. Die ermittelten Konzentrationen sind in Tabelle 5-4 dargestellt.

Tabelle 5-4 Ergebnisse der Notfallstabilisierung von Methacrylsäure.

Stabilisator	Runaway / ppm (mol mol ⁻¹)*	stabil / ppm (mol mol ⁻¹)*
PTZ	30 ± 3	38 ± 1
MeHQ	773 ± 9	819 ± 6
HQ	553 ± 10	621 ± 9
HO-Tempo	462 ± 18	509 ± 18

* bezogen auf die eingesetzte Menge an Monomer

Trotz des früheren Zeitpunkts der Stabilisatorzugabe (geringere Temperaturerhöhung), werden im Vergleich zu Acrylsäure teilweise deutlich größere Mengen benötigt. Einzig von PTZ wird die gleiche Menge benötigt. Von HO-Tempo wird im Vergleich zu PTZ die 13-fache, von HQ die 16-fache und von MeHQ sogar die 22-fache Menge benötigt. Deutlich zeigt sich, dass bei Methacrylsäure von HQ eine geringere Menge als von MeHQ benötigt wird.

5.1.3. Butylacrylat

Die Untersuchung von Butylacrylat wurde unter den gleichen Bedingungen wie Acrylsäure durchgeführt, wobei die Reaktionszeit deutlich länger war. Das liegt unter anderem an der höheren Molekülmasse, die zu einer geringeren spezifischen Wärmeentwicklung des Monomers bei thermischer Belastung führt.

Tabelle 5-5 Ergebnisse der Notfallstabilisierung von Butylacrylat.

Stabilisator	Runaway / ppm (mol mol ⁻¹)*	stabil / ppm (mol mol ⁻¹)*
PTZ	12 ± 3	15 ± 1
MeHQ	26 ± 2	33 ± 2
HQ	17 ± 2	21 ± 2
HO-Tempo	12 ± 2	16 ± 1

* bezogen auf die eingesetzte Menge an Monomer

Die Mengen der Stabilisatoren für die Notfallstabilisierung von Butylacrylat sind gering. Von PTZ und HO-Tempo werden geringsten Konzentrationen, 15 bzw. 16 ppm (mol mol⁻¹), benötigt, gefolgt von HQ (21 ppm (mol mol⁻¹)) und MeHQ (33 ppm (mol mol⁻¹)). Ein deutlicher Unterschied zwischen den untersuchten Stabilisatoren ist nicht erkennbar, allerdings wird von MeHQ etwa die doppelte Menge im Vergleich zu PTZ und HO-Tempo benötigt.

Im Vergleich zu Acrylsäure sind die Mengen für HO-Tempo und MeHQ etwa gleich, für PTZ etwas geringer und von HQ wird eine deutlich geringere Menge zur Stabilisierung benötigt.

5.1.4. Methylacrylat

Die Notfallstabilisierung von Methylacrylat konnte nicht wie bei den anderen Monomeren durchgeführt werden. Auf Grund des hohen Dampfdrucks, der geringen Siedetemperatur (80 °C) und der langen Reaktionszeiten wurde der Initiator AIBN in Kombination mit einer UV-Lampe eingesetzt.

Im Vergleich zu den anderen Monomeren sind die Mengen an benötigtem Stabilisator deutlich erhöht. Die bestimmten Mengen an Stabilisator sind abhängig von der Menge an zugesetztem Initiator (AIBN) und deswegen nur untereinander direkt vergleichbar.

Durch den Zerfall des Initiators liegen deutlich mehr Radikale vor als bei den anderen Monomeren, wo ohne Initiator gearbeitet und die Radikale thermisch gebildet wurden. Dennoch konnte die beginnende Polymerisation gestoppt und der Runaway verhindert werden. In Tabelle 5-6 sind die Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 5-6 Ergebnisse der Stabilisierung von Methylacrylat.

Stabilisator	Runaway / ppm (mol mol ⁻¹)*	stabil / ppm (mol mol ⁻¹)*
PTZ	341 ± 1	357 ± 1
MeHQ	1830 ± 3	1863 ± 1
HQ	442 ± 4	492 ± 3
HO-Tempo	5 ± 2	18 ± 3

* unter Zugabe von 315 ppm (mol mol⁻¹) AIBN, beides bezogen auf die eingesetzte Menge an Monomer

Trotz des Einsatzes von AIBN konnte der Runaway verhindert werden. Mit Abstand wird von HO-Tempo die geringste Menge benötigt. Das zeigt die Eignung des stabilisierten Radikals als sehr effektiver Radikalfänger. Von PTZ und HQ werden deutlich größere Mengen benötigt. Von HQ wird im Vergleich zur Stabilisierung von Methacrylsäure trotz AIBN eine geringere Menge gebraucht. MeHQ ist im Vergleich dazu allerdings weniger effektiv und es muss eine deutlich größere Menge (fast 4-fache Menge) eingesetzt werden.

Die bestimmten Mengen an Stabilisator für Methylacrylat sind nur bedingt mit den anderen Notfallstabilisierungsexperimenten vergleichbar. Dennoch kann eine Reaktion trotz Zugabe eines Initiators erfolgreich gestoppt werden. Allerdings werden dafür teilweise erhebliche Mengen an Stabilisator benötigt.

5.1.5. Zusammenfassung der Notfallstabilisierung

Die Ergebnisse zeigen, wie wichtig es ist für jedes Monomer und jeden möglichen Stabilisator die Messungen durchzuführen. Vorhersagen über die Eignung der unterschiedlichen Stabilisatoren sind derzeit nicht möglich, da die Stabilisierungsreaktionen nur rudimentär bekannt und verstanden sind. Die Ergebnisse von Acrylsäure und Methacrylsäure lassen erkennen, dass sich chemisch ähnliche Monomere signifikant unterscheiden können. Das gilt ebenfalls für MeHQ und HQ, die trotz chemischer Ähnlichkeit teilweise ein deutlich unterschiedliches Verhalten zeigen.

5.2. Ergebnisse der Messungen der Inhibierungsperiode

Die Ergebnisse der Messungen der Inhibierungsperiode werden nach Monomeren getrennt ausgewertet.

5.2.1. Acrylsäure

Ein Teil der IPs für Acrylsäure wurden im Rahmen einer Masterarbeit gemessen [Sch2015]. Dabei zeigte sich, dass PTZ und HO-Tempo mit über 100 Stunden gut geeignet sind, Acrylsäure bei 100 °C zu stabilisieren. MeHQ und HQ weisen bei dieser Temperatur mit IPs von unter 3 Stunden eine deutlich kürzere Zeitspanne auf. Reines PTZ hat bei einer Sättigung mit 5 % (L L^{-1}) Sauerstoff die längste IP. Mit zunehmendem Sauerstoff-Anteil nimmt hier die IP wieder ab. Dieses Maximum wurde bereits von Hartwig in dessen Arbeit beschrieben [Har2012]. Bei HO-Tempo liegen die gemessenen IPs etwas unterhalb von PTZ, allerdings weicht die Sättigung mit reinem Stickstoff deutlich ab. Diese zeigen mit Abstand die niedrigsten Werte aller HO-Tempo-Messungen. Bei den Mischungen zeigte die Mischung HO-Tempo + MeHQ etwas höhere IPs als die Mischung mit PTZ + MeHQ. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-2 als Funktion des Sauerstoffanteils des Sättigungsgases und der Stabilität in Stunden dargestellt. Die genauen Messwerte sind in Kapitel 9.1 im Anhang aufgelistet.

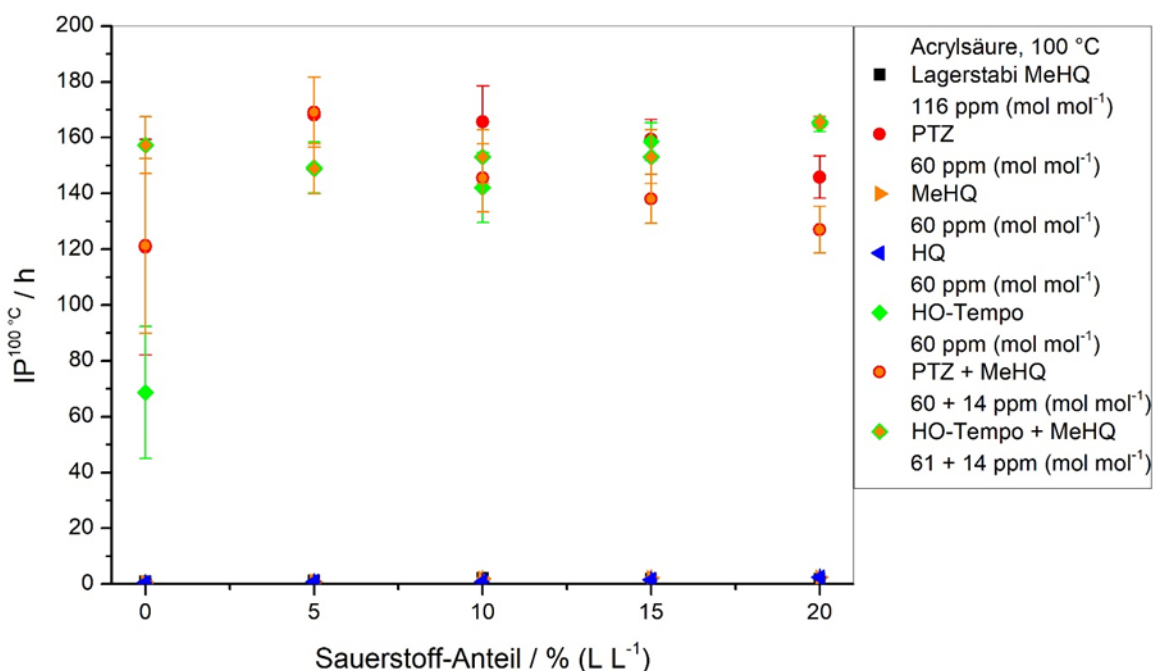


Abbildung 5-2 Ergebnisse der IP-Messungen von AA bei 100 °C als Funktion des Sauerstoff-Anteils des Sättigungsgases und der Stabilität in Stunden [Sch2015].

Im Folgenden wurde in den Mischungen MeHQ durch das Derivat HQ ersetzt. In Abbildung 5-3 sind die Mischungen mit PTZ sowie die zugehörigen reinen Stabilisatoren grafisch aufgetragen, in Abbildung 5-4 die Mischungen mit HO-Tempo. Bei PTZ + HQ zeigt sich deutlich, dass diese Mischung eine deutlich längere IP als alle anderen untersuchten Mischungen aufweist. Die

Mischungen PTZ + MeHQ sowie die HO-Tempo-Mischungen weisen eine etwa gleich lange IP auf. Bei den HO-Tempo-Mischungen fällt auf, dass der Unterschied zwischen den Messungen mit reinem Stickstoff und den sauerstoffhaltigen Proben vernachlässigbar klein ist, was bedeutet, dass die Menge an gelöstem Sauerstoff für die Länge der IP eine untergeordnete Rolle spielt. Die Mischungen mit HQ weisen sowohl bei PTZ als auch bei HO-Tempo eine längere IP auf.

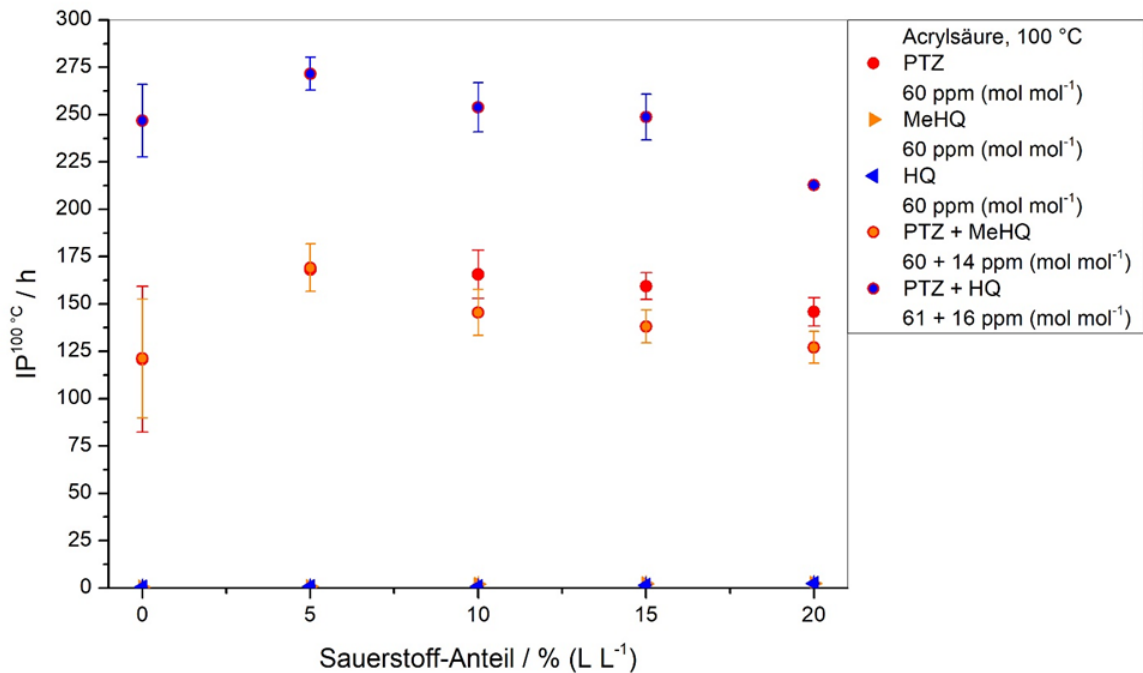


Abbildung 5-3 Ergebnisse der IP der Stabilisatoren PTZ, MeHQ, HQ und deren Mischungen in AA als Funktion des Sauerstoff-Anteils des Sättigungsgases und der Stabilität in Stunden.

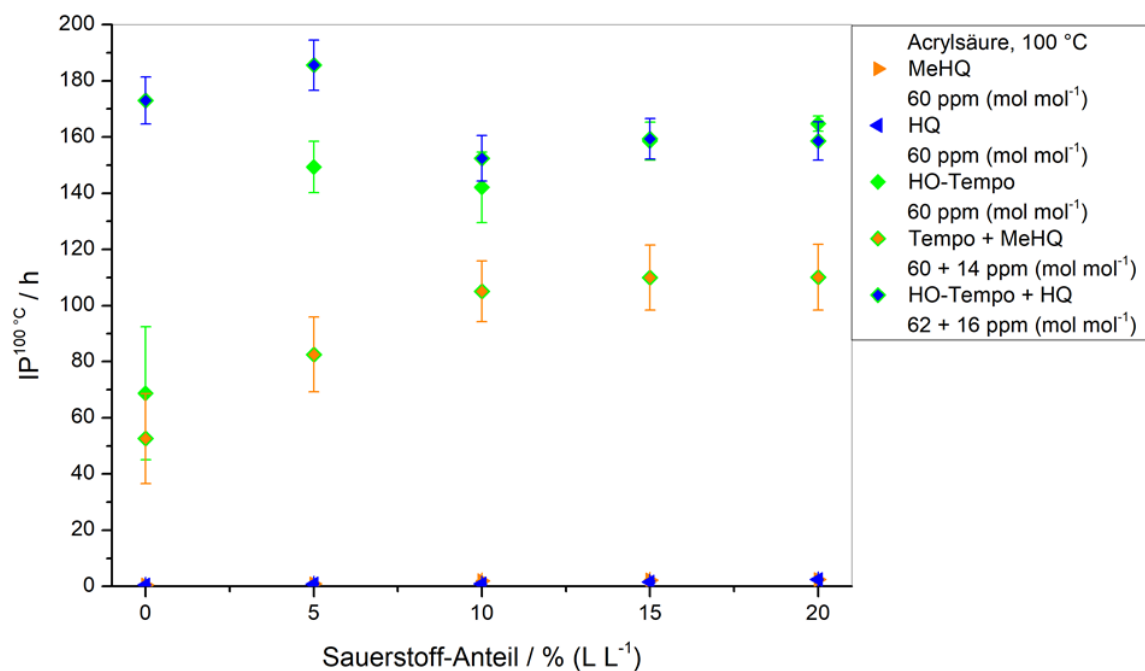


Abbildung 5-4 Ergebnisse der IP der Stabilisatoren HO-Tempo, MeHQ, HQ und deren Mischungen in AA als Funktion des Sauerstoff-Anteils des Sättigungsgases und der Stabilität in Stunden.

Die HO-Tempo-Derivate zeigten bei den Notfallstabilisierungsversuchen die gleiche Reaktivität als Radikalfänger. Aus diesem Grund wurden Tempo und Oxo-Tempo sowie die Mischungen mit MeHQ und HQ untersucht. Dabei zeigte sich, dass die IPs der Derivate generell unter den IPs von HO-Tempo liegen. Allerdings weisen die Tempo-Mischungen eine längere IP als die Mischungen mit Oxo-Tempo auf. Auffällig ist, dass die Mischungen mit HQ wieder deutlich über den IPs der Mischungen mit MeHQ liegen. Die Ergebnisse sind im Vergleich zu den Versuchen mit HO-Tempo in Abbildung 5-5 grafisch dargestellt.

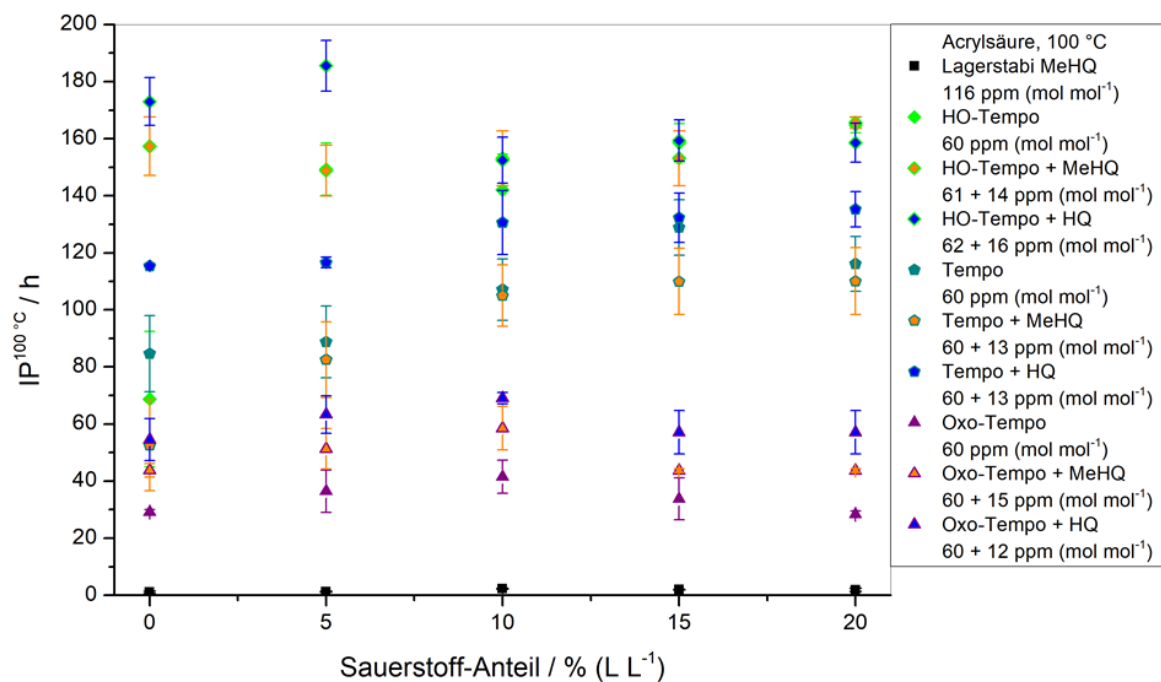


Abbildung 5-5 Ergebnisse der IP-Messungen von HO-Tempo-Derivaten und –Mischungen in AA als Funktion des Sauerstoff-Anteils des Sättigungsgases und der Stabilität in Stunden.

Im Vergleich der reinen Stabilisatoren zeigen PTZ und HO-Tempo die längsten IPs, gefolgt von Tempo und Oxo-Tempo. Die kürzesten IPs weisen MeHQ und HQ auf (Abbildung 5-6). Bei den Mischungen weist mit deutlichem Abstand die Mischung PTZ + HQ die längste IP auf. Generell lässt sich beobachten, dass die Mischungen mit HQ eine höhere IP aufweisen als die Mischungen mit MeHQ. Die Mischungen mit HO-Tempo zeigen eine ähnliche IP wie die Mischung PTZ + MeHQ. Die Mischungen der Tempo-Derivate liegen darunter, wobei Tempo eine längere IP als Oxo-Tempo aufweist. Die Mischungen sind im Vergleich in Abbildung 5-7 dargestellt. Die Mischungen aus zwei Stabilisatoren weisen im Vergleich zu den reinen Stabilisatoren immer eine ähnliche oder teilweise eine deutlich längere IP auf.

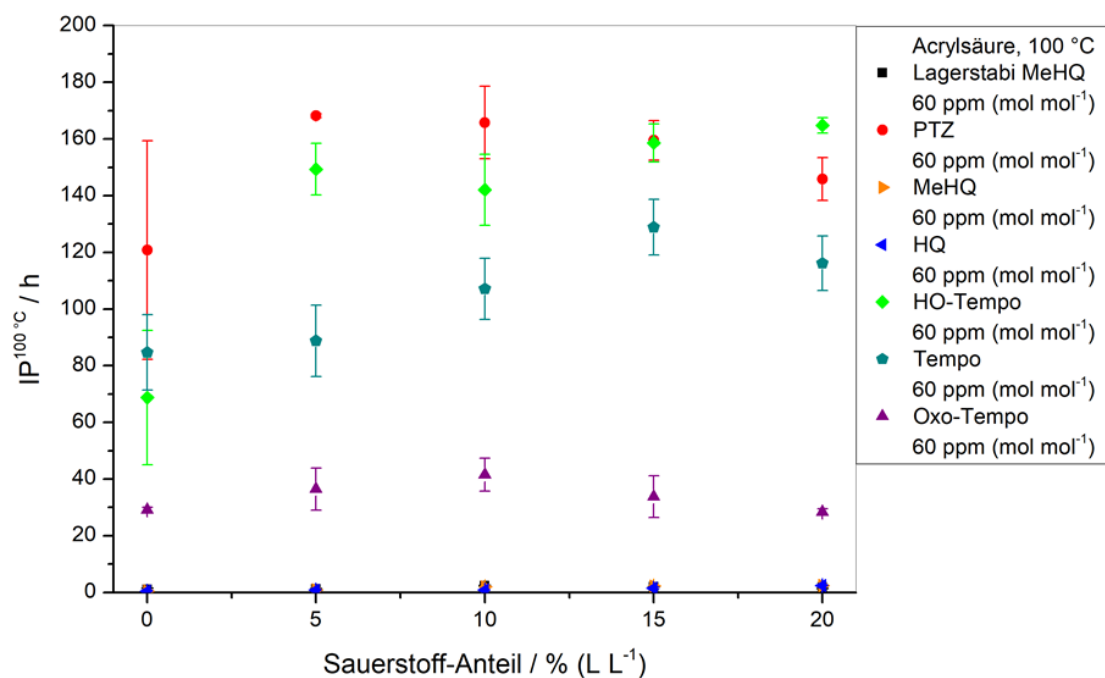


Abbildung 5-6 Ergebnisse der IP-Messungen der reinen Stabilisatoren in AA als Funktion des Sauerstoff-Anteils des Sättigungsgases und der Stabilität in Stunden.

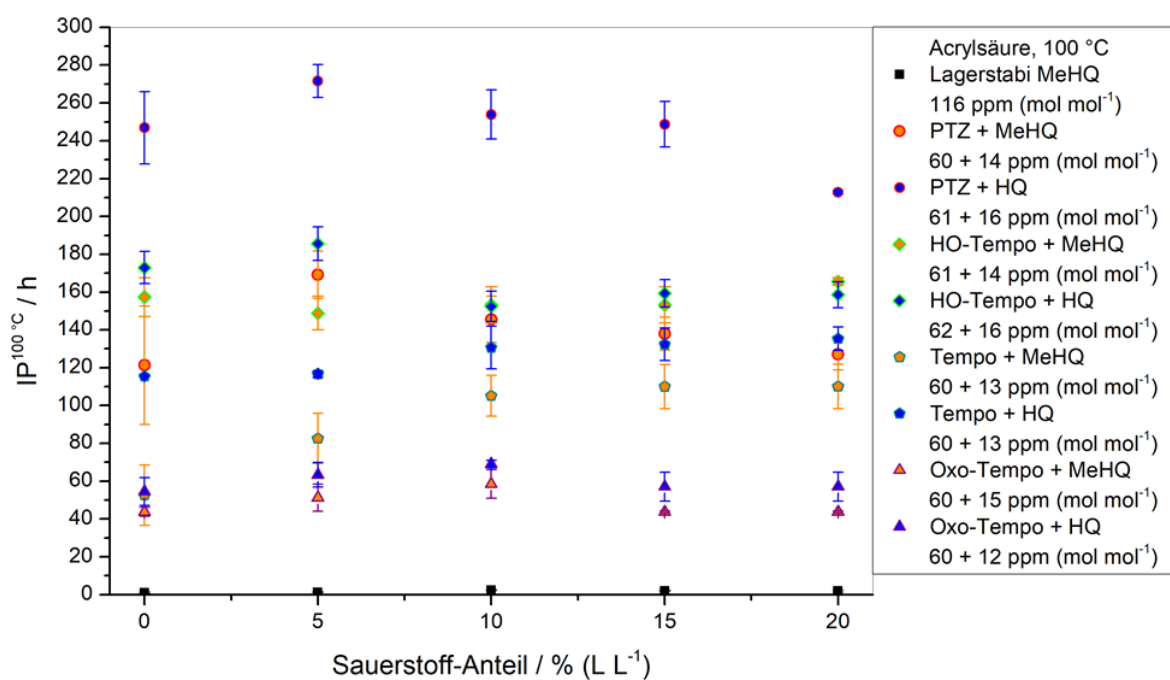


Abbildung 5-7 Ergebnisse der IP-Messungen der Stabilisator-Mischungen in AA als Funktion des Sauerstoff-Anteils des Sättigungsgases und der Stabilität in Stunden.

5.2.2. Methacrylsäure

Die Messungen von MAA werden wie die Messungen von AA ebenfalls bei 100 °C durchgeführt. Dadurch sind die Ergebnisse der beiden Säuren direkt miteinander vergleichbar.

Die IPs der reinen Stabilisatoren zeigen, dass HQ eine deutlich höhere IP als MeHQ aufweist. Vor allem bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen ist HQ der Stabilisator mit der längsten IP, gefolgt von PTZ, HO-Tempo und MeHQ. MeHQ zeigt von allen Stabilisatoren die geringsten IPs und kaum Abhängigkeit von der Sauerstoff-Konzentration. Die IPs von PTZ nehmen mit steigendem Sauerstoff-Anteil zu, ebenso wie HO-Tempo. HO-Tempo weist jedoch geringere IPs als PTZ und HQ auf. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-8 dargestellt.

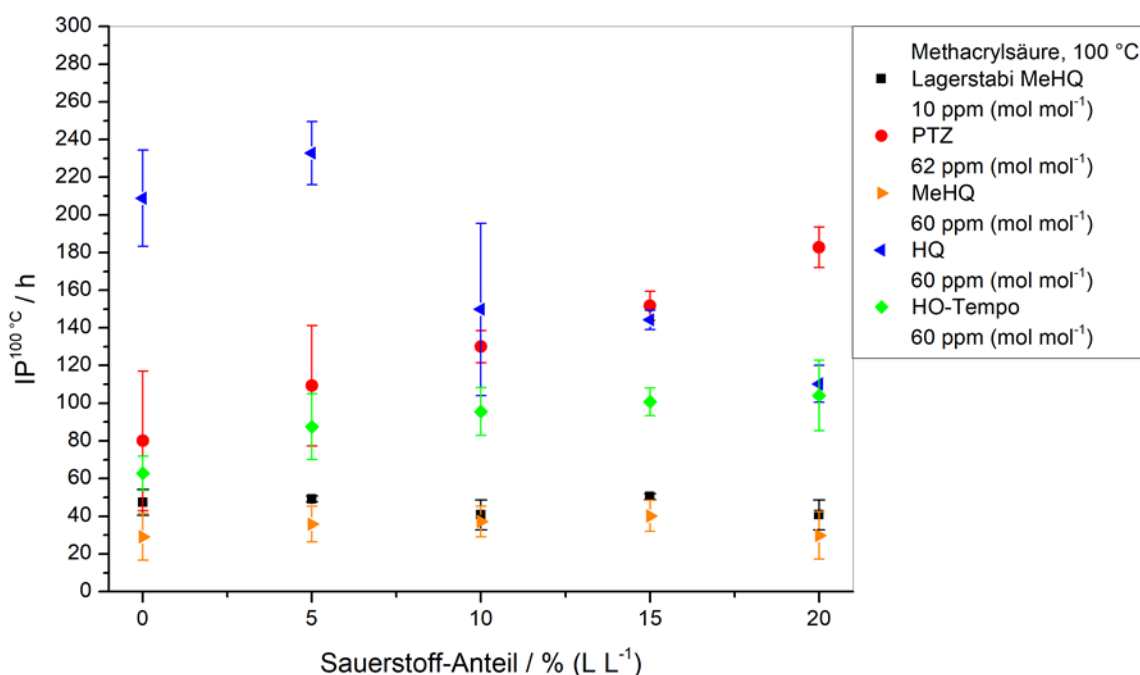


Abbildung 5-8 Ergebnisse der IP-Messungen der reinen Stabilisatoren in MAA als Funktion des Sauerstoff-Anteils des Sättigungsgases und der Stabilität in Stunden.

PTZ + HQ weist eine etwas längere IP als die Mischung PTZ + MeHQ auf, wobei die IP mit steigendem Sauerstoffgehalt zunimmt. Die Mischungen mit HO-Tempo haben eine etwas geringere IP als die Mischungen mit PTZ, wobei die Mischung mit HQ wieder eine etwas längere IP als die Mischung mit MeHQ zeigt. Mit zunehmender Sauerstoff-Konzentration nimmt die Länge der IPs aller Mischungen zu. Die IPs der Mischungen liegen jedoch alle unter 260 Stunden, sind in Anwesenheit von Sauerstoff aber alle in der Lage MAA über mehrere Tage bei 100 °C zu stabilisieren. Die Messwerte sind in Abbildung 5-9 für die Mischungen mit PTZ und in Abbildung 5-10 dargestellt.

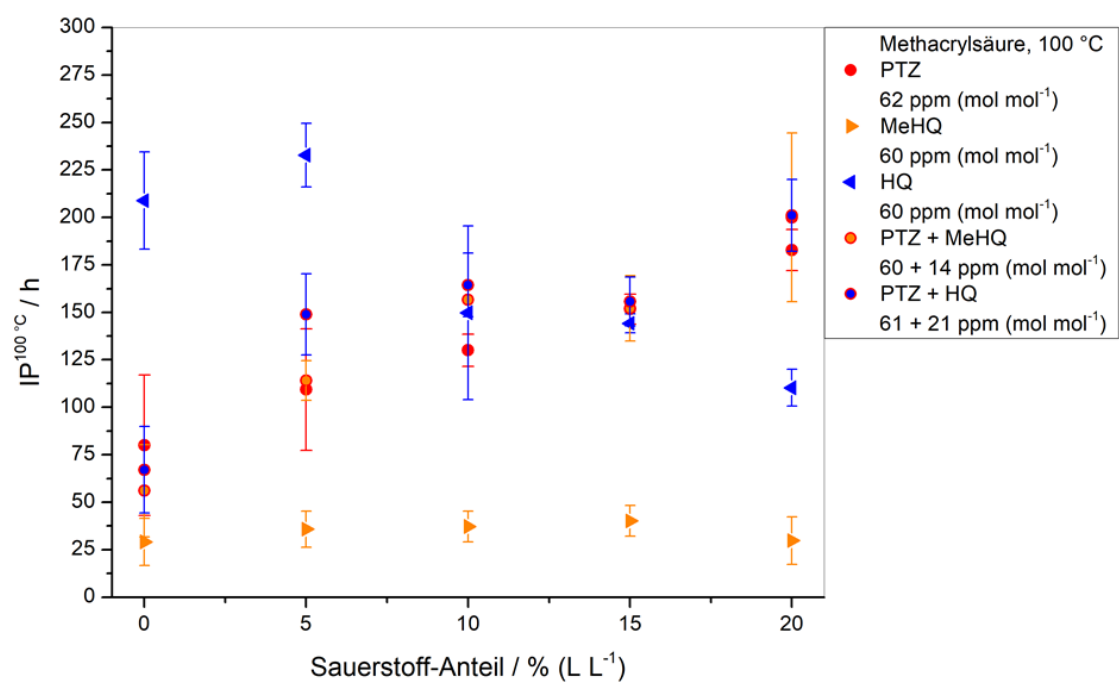


Abbildung 5-9 Ergebnisse der IP der Stabilisatoren PTZ, MeHQ, HQ und deren Mischungen in AA als Funktion des Sauerstoff-Anteils des Sättigungsgases und der Stabilität in Stunden.

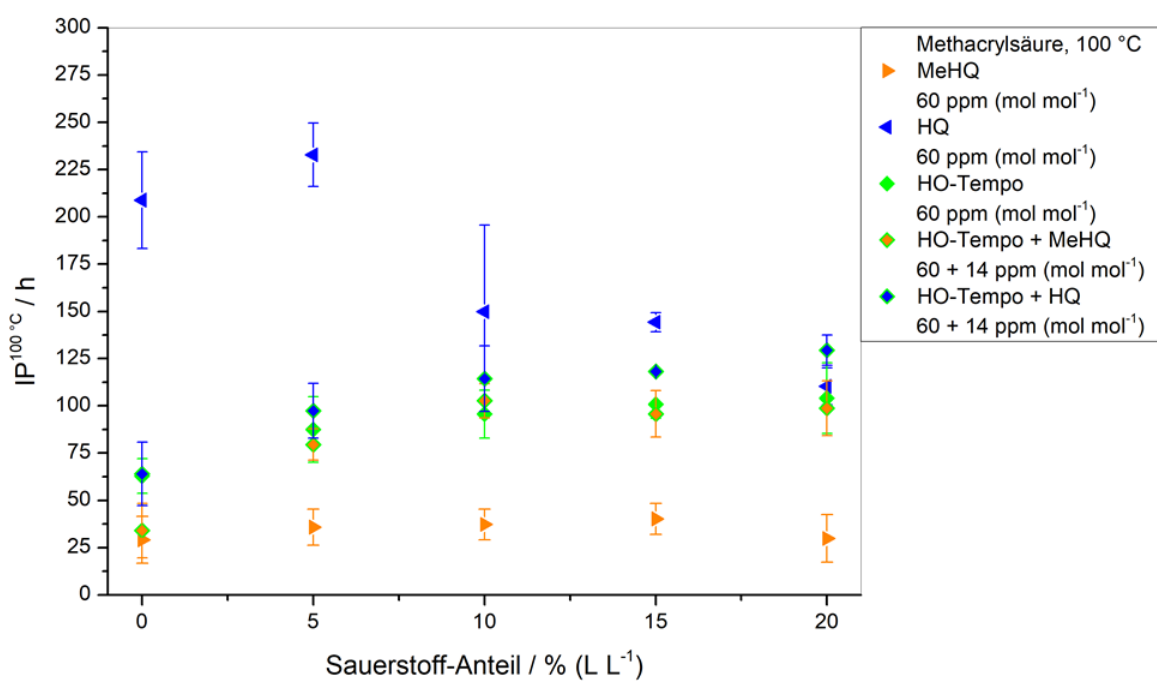


Abbildung 5-10 Ergebnisse der IP der Stabilisatoren HO-Tempo, MeHQ, HQ und deren Mischungen in MAA als Funktion des Sauerstoff-Anteils des Sättigungsgases und der Stabilität in Stunden.

5.2.3. Vergleich von AA und MAA

Im Vergleich von AA und MAA zeigt sich, dass trotz der chemischen Ähnlichkeit von AA und MAA ein Stabilisator ohne eingehende Untersuchungen nicht nach seiner Eignung beurteilt werden kann. Gerade beim Stabilisator HQ ist auffällig, dass bei AA die IP unter 3 Stunden, bei MAA zwischen 100 und 200 Stunden liegt. Bei 100 °C ist die thermische Bildung von Radikalen deutlich angeregt, sodass dieses Ergebnis umso erstaunlicher ist. PTZ und dessen Mischungen sind für beide Monomere als Lagerstabilisatoren geeignet, färben die Monomere aber deutlich ein. HO-Tempo und dessen Mischungen weisen eine unwesentlich kürzere IP als PTZ und dessen Mischungen auf. MeHQ zeigt von allen Stabilisatoren die kürzesten IPs sowohl bei AA als auch bei MAA. Für die Lagerung bei Temperaturen von 15 – 25 °C reicht die Stabilisierung mit MeHQ jedoch aus.

Generell zeigt sich, dass die Mischungen mit HQ teilweise eine deutlich längere IP als die Mischungen mit MeHQ aufweisen. Die Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff steigert die IP für alle Stabilisatoren im Vergleich zur Sättigung mit reinem Stickstoff.

5.2.4. Butylacrylat

Die Messungen der IP von BA wurden bei 110 °C wegen der im Vergleich zu Acrylsäure geringeren Reaktivität durchgeführt. Trotz der höheren Temperatur ließen sich insgesamt deutlich längere IPs messen als bei Acrylsäure.

HO-Tempo zeigt in Abwesenheit von Sauerstoff eine extrem lange IP mit etwa 1500 Stunden. Alle anderen gemessenen IPs liegen unter 200 Stunden. Zum besseren Vergleich der anderen Stabilisatoren untereinander ist der Bereich bis 200 Stunden in Abbildung 5-11 dargestellt. Alle Messwerte sind in Abbildung 9-1 im Anhang dargestellt. Dabei zeigt sich, dass HQ gerade bei geringeren Sauerstoffkonzentrationen eine höhere IP als PTZ zeigt. Bei hohen Sauerstoffkonzentrationen unterscheiden sich die IPs von HO-Tempo, PTZ und HQ nur unwesentlich voneinander. MeHQ zeigt generell die geringsten IPs. Die Messung des Lagerstabilisators bestätigt die Untersuchungen von Levy, der eine IP von 9,4 Stunden für MeHQ bei 112,6 °C bestimmte (Konzentration MeHQ 15 ppm (g g⁻¹), Sättigung mit Luft) [Lev1996].

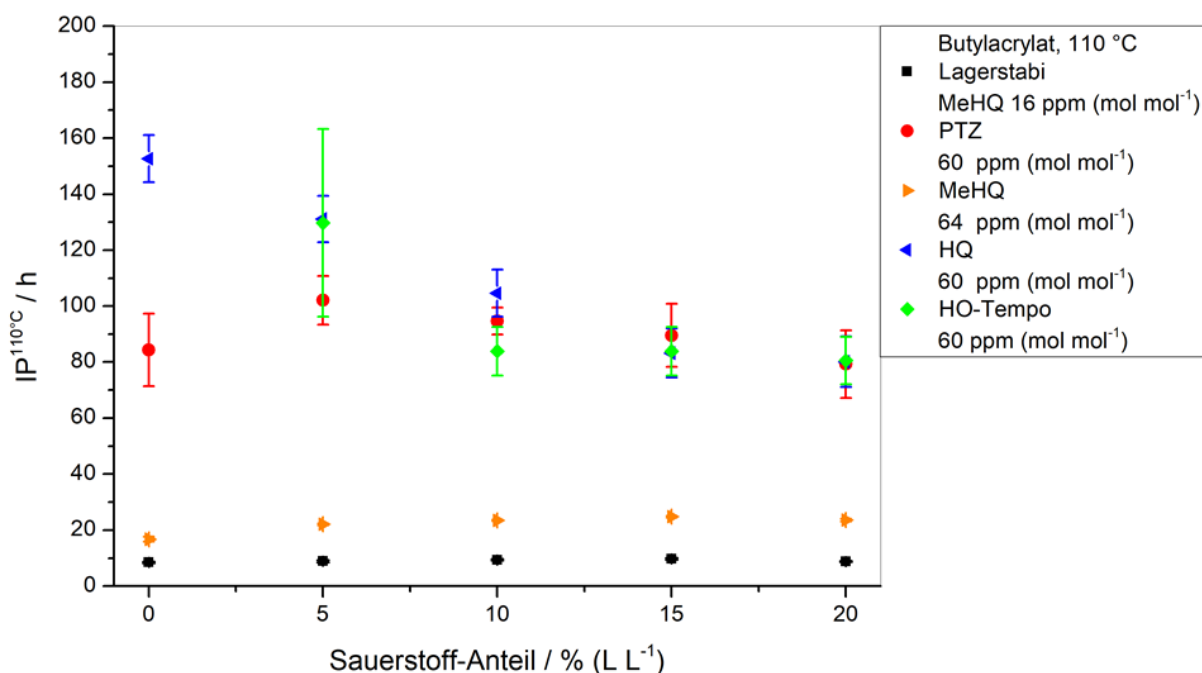


Abbildung 5-11 Ergebnisse der IP-Messungen der reinen Stabilisatoren in BA als Funktion des Sauerstoff-Anteils des Sättigungsgases und der Stabilität in Stunden (Ausschnitt).

Die Mischungen mit PTZ sowie die zugehörigen Stabilisatoren sind in Abbildung 5-12 und die Mischungen mit HO-Tempo sind in Abbildung 5-13 als Funktion des Sauerstoff-Anteils des Sättigungsgases und der Stabilität in Stunden dargestellt. Die Untersuchungen der Mischungen zeigen deutlich, dass bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen die Mischungen mit HO-Tempo deutlich länger stabil sind als die PTZ-Mischungen. Wie bei Acrylsäure weisen auch hier die Mischungen mit HQ eine längere IP auf. Mit zunehmendem Sauerstoff-Anteil im Sättigungsgas nehmen die IPs der Mischungen deutlich ab. Bei hohen Sauerstoff-Konzentrationen unterscheiden sich die IPs nur noch unwesentlich. Wie in Kapitel 3.1.4 beschrieben, zerfallen die Copolymere aus Monomer und Sauerstoff bei Temperaturen über 70 °C. Die freigesetzten Peroxidradikale können dann als Initiator wirken, eine Polymerisation starten und so den Abbau der Stabilisatoren beschleunigen.

Die IPs der Mischungen sind mit teilweise weit über hundert Stunden, bei HO-Tempo auch über tausend Stunden, sehr lang stabil. Das zeigt, dass alle Mischungen als Lagerstabilisatoren geeignet sind, was angesichts der langen Zeitspanne bei einer Temperatur von 110 °C beachtlich ist.

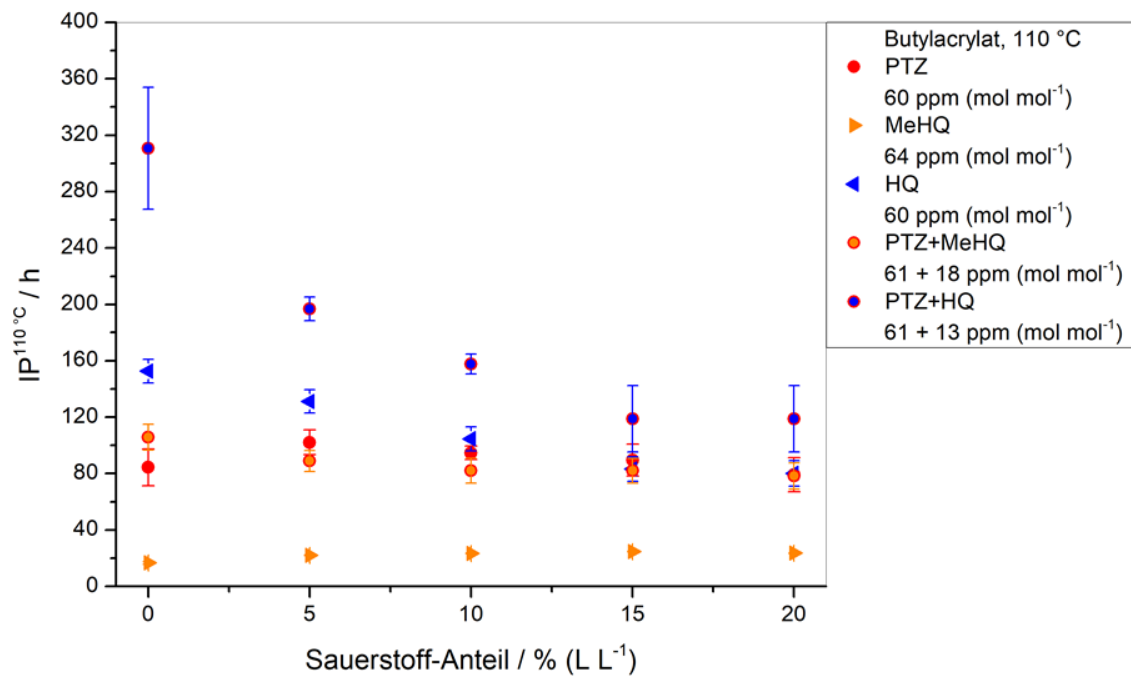


Abbildung 5-12 Ergebnisse der IP-Messungen der Stabilisatoren PTZ, MeHQ, HQ und deren Mischungen in BA als Funktion des Sauerstoff-Anteils des Sättigungsgases und der Stabilität in Stunden.

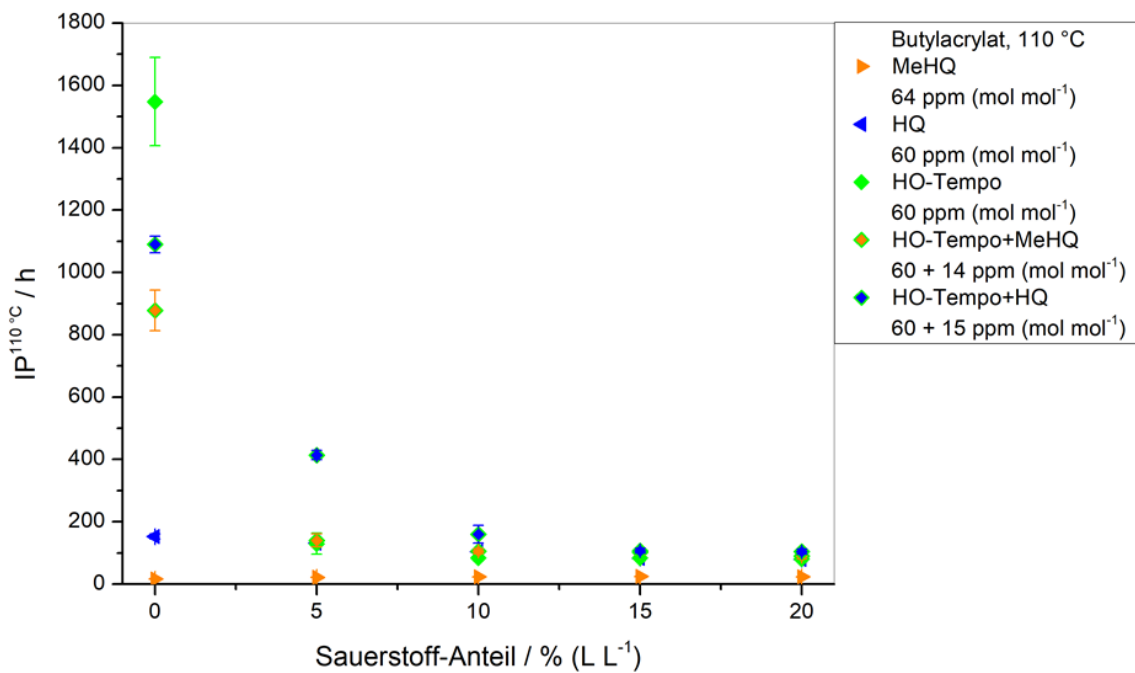


Abbildung 5-13 Ergebnisse der IP-Messungen der Stabilisatoren HO-Tempo, MeHQ, HQ und deren Mischungen in BA als Funktion des Sauerstoff-Anteils des Sättigungsgases und der Stabilität in Stunden.

5.2.5. Methylacrylat

Die IPs von Methylacrylat sind bedingt durch die niedrige Temperatur von 70 °C deutlich länger als bei den anderen untersuchten Monomeren. Die Ampullen mit Lagerstabilisator MeHQ weisen bei Sättigung mit Luft eine IP von etwa 270 Stunden auf. Mit sinkendem Sauerstoffgehalt nimmt die IP zu, bei Stickstoffsättigung liegt sie bei etwa 460 Stunden. Die Ampullen mit MeHQ weisen eine Stabilität von 1700 bis über 4000 Stunden auf. Alle anderen Stabilisatoren und deren Mischungen weisen eine IP von über 4000 Stunden auf. Aufgrund der langen Zeitspanne wurde die Bestimmung der IPs nach 4000 Stunden beendet. Durch den Abbruch der Messungen ist ein Vergleich der Stabilisatoren und deren Mischungen nicht möglich. Dennoch ist deutlich zu erkennen, dass alle Stabilisatoren trotz thermischer Belastung als Lagerstabilisatoren geeignet sind.

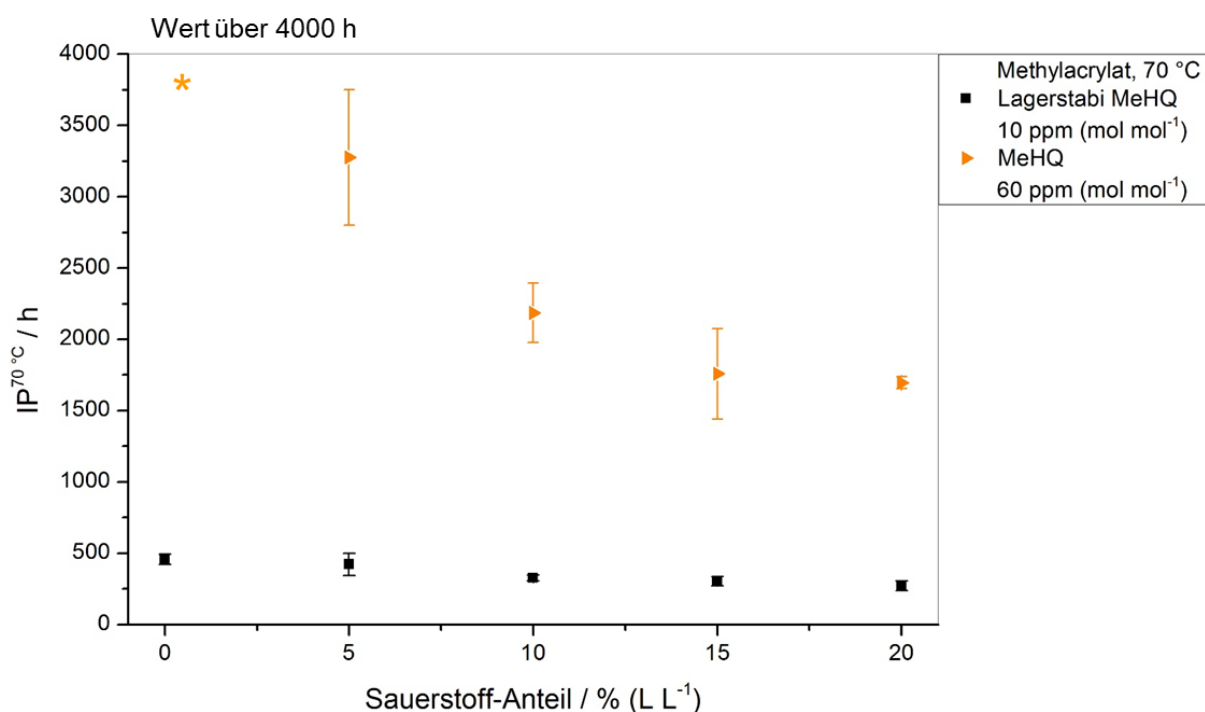


Abbildung 5-14 Ergebnisse der IP-Messungen des Lagerstabilisators und MeHQ in MA als Funktion des Sauerstoff-Anteils des Sättigungsgases und der Stabilität in Stunden.

5.2.6. Zusammenfassung der IP-Untersuchungen

Die gemessenen IPs reichen von wenigen Stunden (HQ, MeHQ in AA) bis zu mehreren tausend Stunden (HO-Tempo in BA). Ein direkter Vergleich ist durch die gewählten Versuchsbedingungen nur zwischen Acrylsäure und Methacrylsäure möglich. Die Stabilisatoren weisen trotz der chemischen Ähnlichkeit teilweise ein deutlich unterschiedliches quantitatives Verhalten auf, wie der Stabilisator HQ eindrucksvoll zeigt.

Generell weist MeHQ die kürzesten IPs von allen untersuchten Stabilisatoren für die untersuchten Monomere auf. PTZ und HO-Tempo weisen immer IPs von mehreren Tagen, HO-Tempo sogar bis zu mehreren Monaten auf. Die IPs von HQ sind im Vergleich dazu stark vom jeweiligen Monomer abhängig. Bei den Mischungen weisen die Mischungen mit HQ im Vergleich zu denen mit MeHQ eine längere IP auf.

Zusammenfassend lässt sich fest halten, dass eine Vorhersage der IP für einzelne Stabilisatoren nicht möglich ist. Auch lassen sich die Ergebnisse eines Monomers nicht auf ein anderes übertragen, sodass die Versuche für jedes Monomer mit dem gewünschten Stabilisator durchgeführt werden müssen.

5.3. Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen

Für die bessere Übersicht der untersuchten Abbaureaktionen werden zuerst die Messungen der IP der jeweiligen Stabilisatoren und im Anschluss die kinetischen Messungen dargestellt. Begonnen wird mit der Auswertung der reinen Stabilisatoren, die als Vergleich für die Messungen der Stabilisatormischungen herangezogen werden.

5.3.1. Reine Stabilisatoren

5.3.1.1. Messungen der Lagerstabilität

Für die Untersuchung wurde von jedem Stabilisator jeweils eine Konzentration von 60 ppm (mol mol^{-1}) verwendet. Generell lässt sich feststellen, dass die Ampullen, die nur mit Stickstoff begast wurden, eine niedrigere IP aufweisen als die Ampullen, die mit Luft begast wurden. Im Vergleich zeigt sich, dass die Ampullen, die mit HQ stabilisiert wurden, mit Abstand die niedrigste IP aufweisen, unter 2 h bei Stickstoffsättigung und in Anwesenheit von gelösten Sauerstoff 15 h. Bei PTZ ist deutlich zu erkennen, dass in Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff die IP deutlich höher ist als bei Stickstoffsättigung. Bei HO-Tempo ist dieser Unterschied nicht so deutlich ausgeprägt. Bei Luftsättigung weisen PTZ und HO-Tempo eine ähnlich lange IP auf. Bei Stickstoffsättigung ist HO-Tempo der Stabilisator mit der längsten IP. Die graphische Auftragung der untersuchten Stabilisatoren zeigt Abbildung 5-15, unterteilt in die Begasung mit Stickstoff (links) und mit Luft (rechts). Die Ergebnisse der Stabilisatoren bestätigen die Ergebnisse der Untersuchungen zur Lagerstabilität in Kapitel 4.2 bei 100 °C mit Lagerstabilisator.

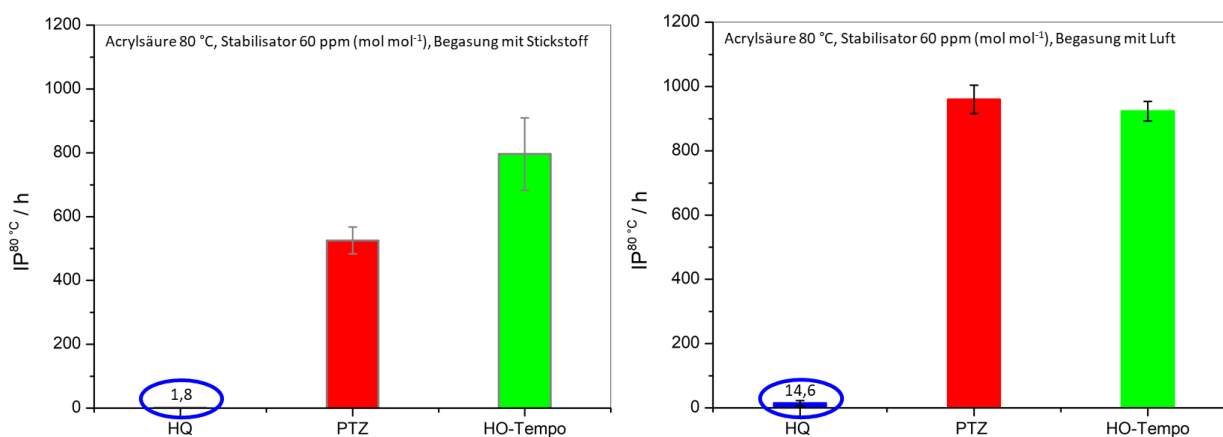


Abbildung 5-15 Die IP-Messungen der reinen Stabilisatoren in AA bei 80 °C, Begasung mit Stickstoff (links) und Luft (rechts).

5.3.1.2. Abbau von PTZ

Kinetische Untersuchungen zum Abbau von PTZ wurden von Hartwig im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt. Der Abbau von PTZ setzt sich aus der Reaktion mit den Radikalen, dem thermischen und dem oxidativen Abbau zusammen. Als Reaktionsprodukte konnten neben den bekannten Oxidations- auch fünf weitere Reaktionsprodukte beschrieben werden (Kapitel 3.1.5.). Die Abbaureaktion kann in guter Näherung als Reaktion erster Ordnung beschrieben werden. Für den besseren Vergleich mit den untersuchten Mischungen ist der Abbau von reinem PTZ bei 80 °C mit den von Hartwig ermittelten Daten in Abbildung 5-16 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass der Abbau in Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff etwas schneller ist als bei Sättigung mit Stickstoff. Dies ist auf den bereits erwähnten oxidativen Abbau von PTZ zurückzuführen.

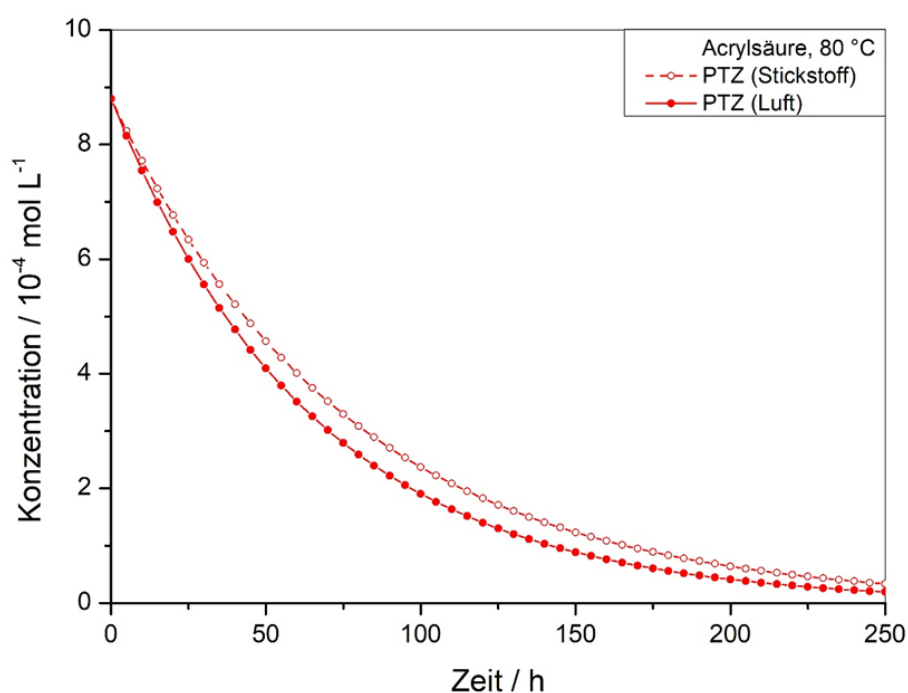


Abbildung 5-16 Konzentration von PTZ in Acrylsäure bei 80 °C als Funktion der Zeit.

5.3.1.3. Abbau von HQ

Die Messung der Abbaukinetik von reinem HQ in Acrylsäure gestaltete sich wegen der kurzen IPs schwierig. Bei der Messung von HQ in AA unter Stickstoffsättigung setzte die Polymerisation nach etwa 3 Stunden ein, sodass keine zuverlässige Aussage über die Abbaukinetik getätigt werden kann. Bei der Sättigung mit Luft blieb die Konzentration an HQ über etwa 15 Stunden konstant, nach 24 Stunden waren bereits einige Proben polymerisiert. In Folge polymerisierten weitere Proben, sodass nur die Anfangskinetik zuverlässig gemessen werden konnte. In Abbildung 5-17 ist das Konzentrations-Zeit-Diagramm dargestellt.

Um den thermischen Abbau von HQ zu untersuchen, wurden die Messungen mit Propionsäure (PA) wiederholt. Säurestärke und Molmasse von Propionsäure sind der Acrylsäure sehr ähnlich, sodass die beiden Messungen miteinander verglichen werden können. Im Gegensatz zu Acrylsäure ist Propionsäure keine ungesättigte Verbindung, sodass keine Radikalreaktionen stattfinden. Die Messung ist ebenfalls in Abbildung 5-17 dargestellt. Der Abbau von HQ lässt sich im Rahmen der Fehlergrenzen als Reaktion 0. Ordnung beschreiben, wobei der Abbau in Anwesenheit von gelösten Sauerstoff schneller ist. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten k für die untersuchten Reaktionen sind in Tabelle 5-7 aufgelistet.

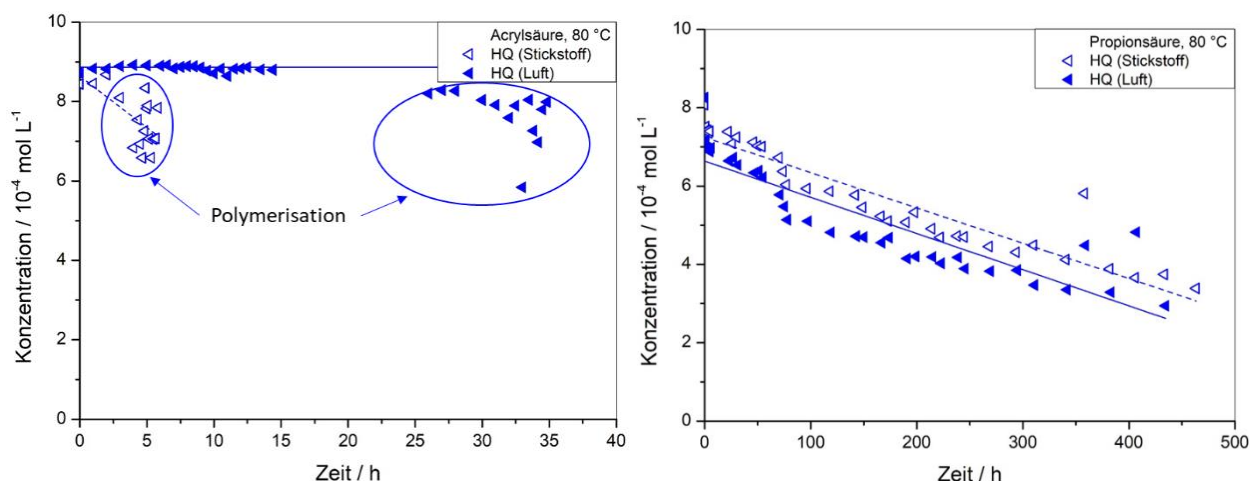


Abbildung 5-17 Konzentrations-Zeit-Verläufe für den Abbau von HQ in AA (links) und in PA (rechts).

Tabelle 5-7 Berechnete Geschwindigkeitskonstanten k für den Abbau 0. Ordnung von HQ in AA und PA.

Messung	$k / 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$
HQ in AA (Stickstoff)	259 ± 82
HQ in AA (Luft)	46 ± 6
HQ in PA (Stickstoff)	$9,0 \pm 0,6$
HQ in PA (Luft)	$9,2 \pm 0,8$

Als mögliche Abbaureaktion kann neben der Veresterung von HQ und PA auch die Oxidation von HQ zu Benzochinon (BQ) stattfinden. Mit der verwendeten Methode konnte BQ nicht detektiert werden, da sowohl PA als auch bei den Versuchen mit Acrylsäure DiAA die gleiche Retentionszeit aufwiesen. Mittels HPLC-MS Untersuchungen von einzelnen Proben in der MS-

Abteilung der TU Darmstadt konnte die Bildung von Benzochinon sowohl für die Versuche mit Acrylsäure als auch für die Versuche mit Propionsäure bestätigt werden.

Für die Stabilisierung von Acrylsäure mit HQ in Gegenwart von gelöstem Sauerstoff ist BQ das Hauptabbauprodukt. HQ reagiert mit Peroxidradikalen über Semichinon zu BQ. Der mögliche Mechanismus ist in Abbildung 5-18 dargestellt.

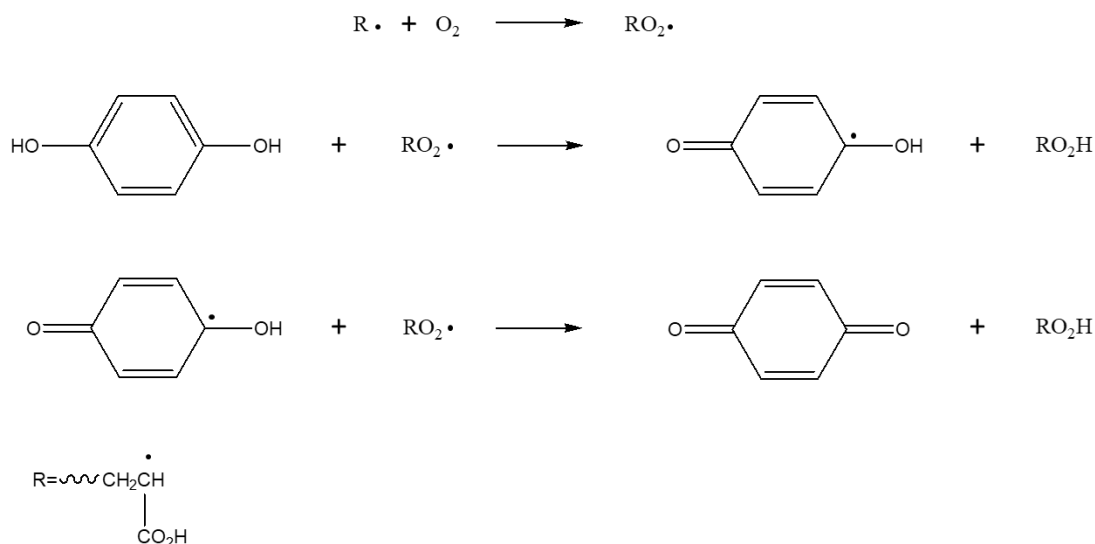


Abbildung 5-18 Möglicher Mechanismus der Stabilisierung von AA mit HQ unter Bildung von BQ.

5.3.1.4. Abbau von HO-Tempo

Der Abbau von HO-Tempo wurde unter Stickstoff- und Luftsättigung für den Temperaturbereich von 50 bis 80 °C untersucht. Mit zunehmender Temperatur steigt die Abbaurrate an. Der zeitliche Verlauf ist, getrennt nach Stickstoff- (links) und Luftsättigung (rechts) in Abbildung 5-19 gezeigt.

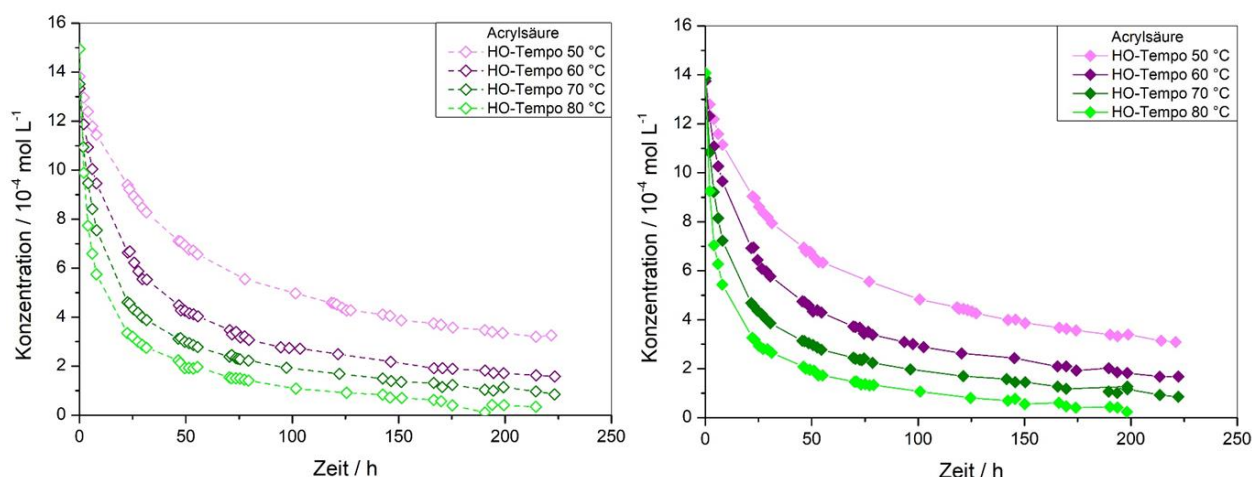


Abbildung 5-19 Zeitlicher Abbau von HO-Tempo unter Stickstoff- (links) und Luftsättigung (rechts) bei 50 bis 80 °C.

Aus den gemessenen Daten kann der Abbau von HO-Tempo durch eine Reaktionsordnung von 2 approximiert werden. Ein signifikanter Unterschied zwischen der Sättigung mit Stickstoff oder Luft konnte nicht festgestellt werden.

Tabelle 5-8 Geschwindigkeitskonstanten k für den Abbau 2. Ordnung von HO-Tempo.

HO-Tempo	$k / 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$
50°C (Stickstoff)	$1,35 \pm 0,03$
50°C (Luft)	$1,43 \pm 0,04$
60°C (Stickstoff)	$3,20 \pm 0,06$
60°C (Luft)	$3,04 \pm 0,07$
70°C (Stickstoff)	$5,82 \pm 0,19$
70°C (Luft)	$6,14 \pm 0,25$
80°C (Stickstoff)	$11,7 \pm 0,6$
80°C (Luft)	$12,4 \pm 0,6$

Aus den ermittelten Werten lassen sich die Aktivierungsenergie E und der Stoßfaktor k_0 für den Abbau von HO-Tempo berechnen. Die Werte sind in Tabelle 5-9 gelistet.

Tabelle 5-9 Berechnete Aktivierungsenergie E und Stoßfaktor k_0 für den Abbau von HO-Tempo in AA.

HO-Tempo	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	$k_0 / 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$
Stickstoff	97 ± 4	$1,0 \pm 2,6$
Luft	99 ± 9	$1,5 \pm 1,3$

Der Vergleich der Messungen von HO-Tempo in AA und in PA zeigt deutlich, dass HO-Tempo schneller in AA abgebaut wird. Der zeitliche Verlauf ist in Abbildung 5-20 dargestellt, für den Abbau wird eine Reaktion von 2 approximiert und die berechneten Geschwindigkeitskonstanten k für die Sättigung mit Stickstoff und Luft sind in Tabelle 5-10 angegeben.

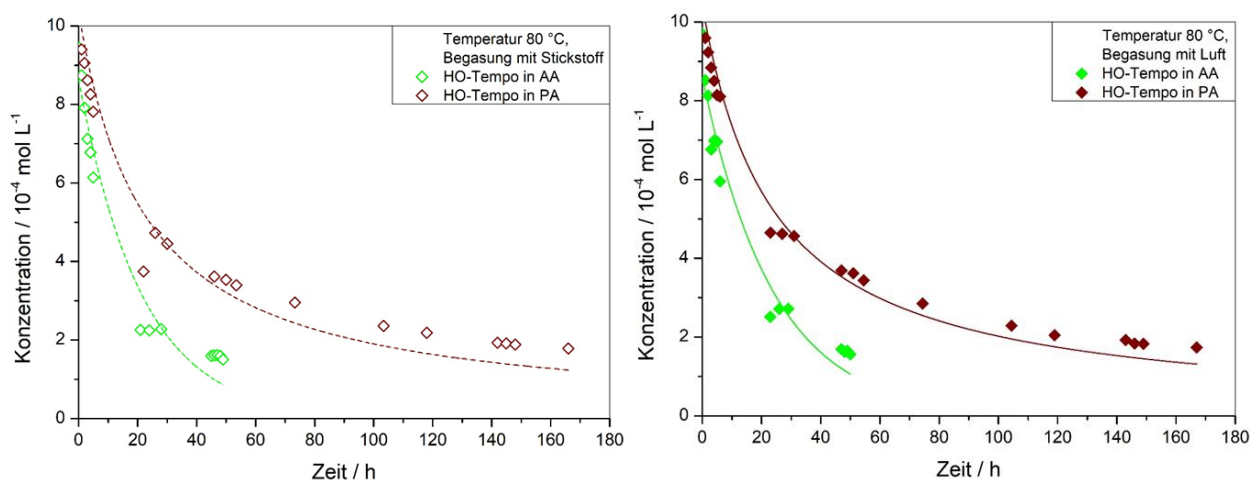


Abbildung 5-20 Zeitlicher Abbau von HO-Tempo in AA und PA bei 80 °C unter Stickstoffsättigung (links) und Luftsättigung (rechts).

Tabelle 5-10 Geschwindigkeitskonstante k für den Abbau 2. Ordnung von HO-Tempo in PA.

HO-Tempo in PA	$k / 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$
80°C (Stickstoff)	$4,3 \pm 0,3$
80°C (Luft)	$4,0 \pm 0,2$

Beim thermischen Zerfall von Nitroxiden können das entsprechende Hydroxylamin und das entsprechende Dien entstehen. Bei HO-Tempo und dessen Derivaten handelt es sich bei dem Dien um Phoron, welches mittels GC-MS nachgewiesen werden konnte. Die Bildung von Phoron ist für Oxo-Tempo bereits literaturbekannt, sodass für HO-Tempo von einem ähnlichen Mechanismus ausgegangen werden kann. Der thermische Zerfall von Oxo-Tempo ist in Abbildung 5-21 dargestellt. Die Bildung von Phoron aus HO-Tempo kann über die Oxidation von HO-Tempo zu Oxo-Tempo oder die Oxidation vom 2,6-Dimethyl-2,5-heptadien-4-ol zum Keton verlaufen. Der genaue Mechanismus der Reaktion konnte nicht aufgeklärt werden.

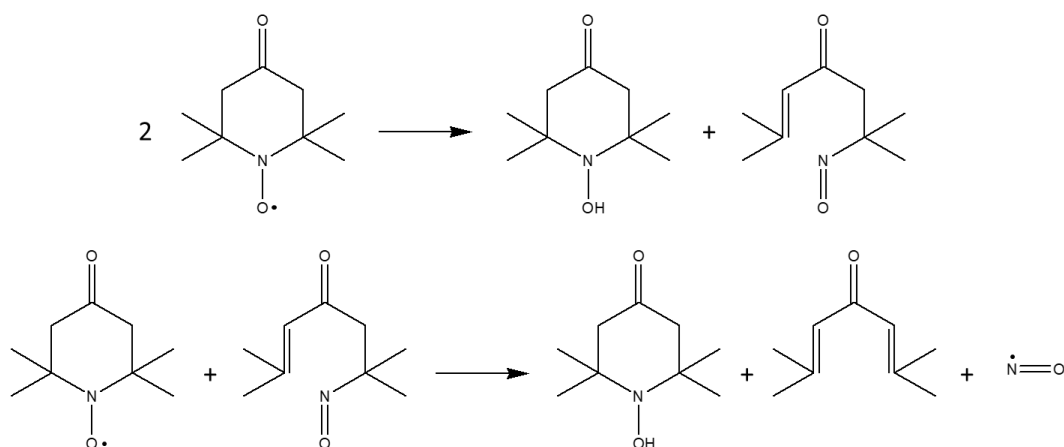


Abbildung 5-21 Thermischer Zerfall von Oxo-Tempo zu Hydroxylamin und Phoron nach [Ma2011].

Als weitere Abbauprodukte von HO-Tempo sind das entsprechende Piperidine und Hydroxylamin, sowie verschiedene Ester mit Acrylsäure und Diacrylsäure zu beobachten. Welches der bei gleicher Summenformel gezeigten Konstitutionsisomere vorliegt, konnte nicht eindeutig bestimmt werden. Die vorgeschlagenen Strukturformeln sind in Abbildung 5-22 dargestellt.

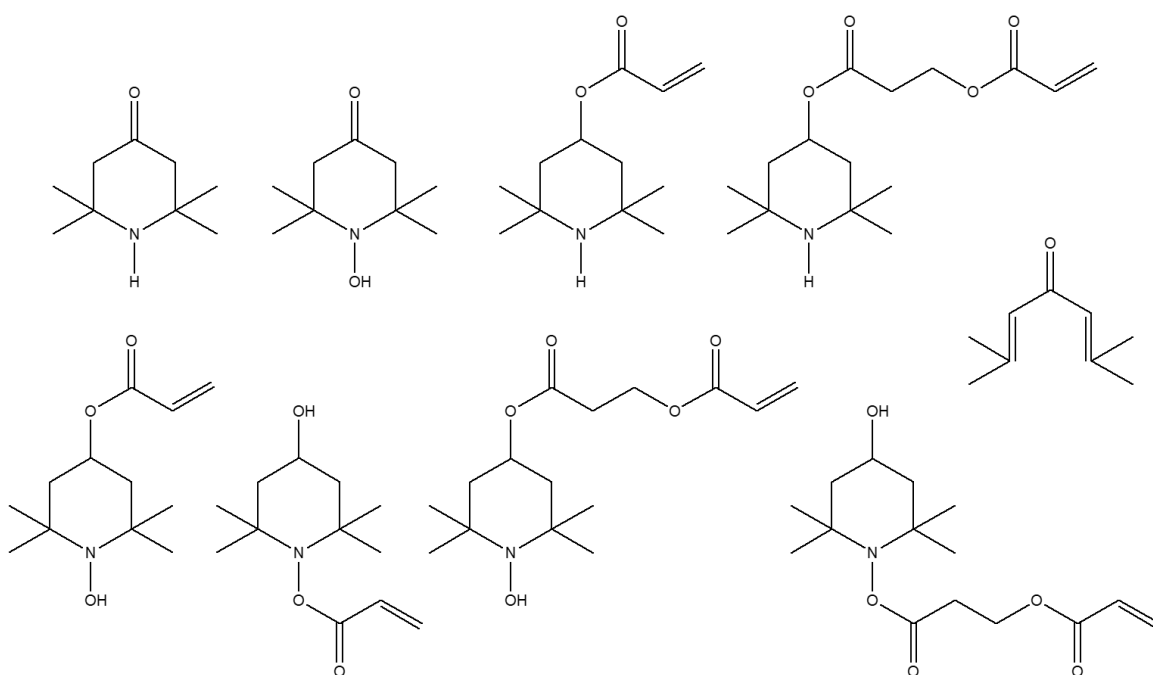


Abbildung 5-22 Identifizierte Nebenprodukte des Abbaus von HO-Tempo in AA.

5.3.2. HQ/PTZ-Mischungen

Von den in Kapitel 4.3 aufgelisteten Mischungen wurden die Inhibierungsperiode sowie der Abbau der einzelnen Stabilisatoren über 500 h gemessen. Die Messwerte der einzelnen Versuche sind in Kapitel 9.2 aufgelistet.

5.3.2.1. Messungen der Inhibierungsperiode der HQ/PTZ-Mischungen

Im Vergleich der HQ/PTZ-Mischungen mit den reinen Stabilisatoren weisen die Mischungen teilweise deutlich längere IPs als die reinen Stabilisatoren auf. Das Mischungsverhältnis der beiden Stabilisatoren beeinflusst dabei die IP entscheidend. Für die Auftragung wurde der Stoffmengenanteil an HQ aufgetragen, die Menge an AA wird als konstant angenommen, sodass HQ und PTZ direkt mit den reinen Stabilisatoren verglichen werden können. Dabei gilt für reines HQ $x_{\text{HQ}} = 1$ und für reines PTZ $x_{\text{HQ}} = 0$. Die Auftragung als Stoffmengenanteil von HQ ist in Abbildung 5-23 dargestellt. Die Mischungen mit 60 ppm (mol mol^{-1}) PTZ (im Diagramm $x_{\text{HQ}} = 0,19$ und $x_{\text{HQ}} = 0,5$) zeigen mit Luftsättigung eine deutlich höhere Stabilität als mit Stickstoffsättigung. Nur die Mischung mit dem höheren HQ-Anteil ($x_{\text{HQ}} = 0,81$) zeigt bei Stickstoffsättigung eine minimal höhere IP. Die mit Abstand stabilste Mischung ist die Mischung mit äquimolaren Mengen beider Stabilisatoren unter Luftsättigung.

Generell lässt sich beobachten, dass unter den gleichen Bedingungen die Mischungen eine deutlich längere Lagerstabilität aufweisen als die reinen Stabilisatoren. Gerade im Vergleich zu HQ ist dieser Effekt sehr auffällig. Schon eine geringe Menge an PTZ steigert die IP auf mehrere hundert Stunden.

Um diese signifikante Verlängerung der IP zu erklären, wurde für alle Mischungen der zeitliche Abbau der Stabilisatoren untersucht.

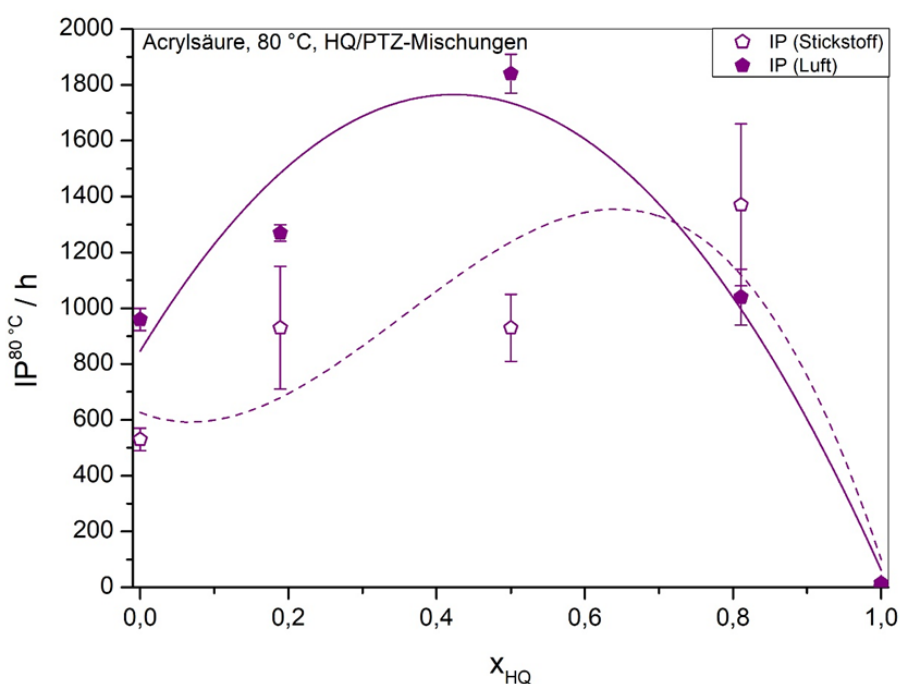


Abbildung 5-23 IP-Messungen der untersuchten HQ/PTZ-Mischungen, aufgetragen als Stoffmengenanteil von HQ.

5.3.2.2. Abbau von HQ/PTZ-Mischungen

Wegen der langen Zeitemspannen der IPs werden nur die ersten 500 h der Abbaukinetik detektiert. Im Vergleich zeigt sich, dass in allen HQ/PTZ-Mischungen unabhängig vom Mischungsverhältnis PTZ zuerst abgebaut wird. Die Konzentration von HQ nimmt nur langsam ab, sodass HQ über mehrere hundert Stunden detektiert werden konnte. Die Messdaten sind in Abbildung 5-24 getrennt nach Stickstoff- und Luftsättigung dargestellt.

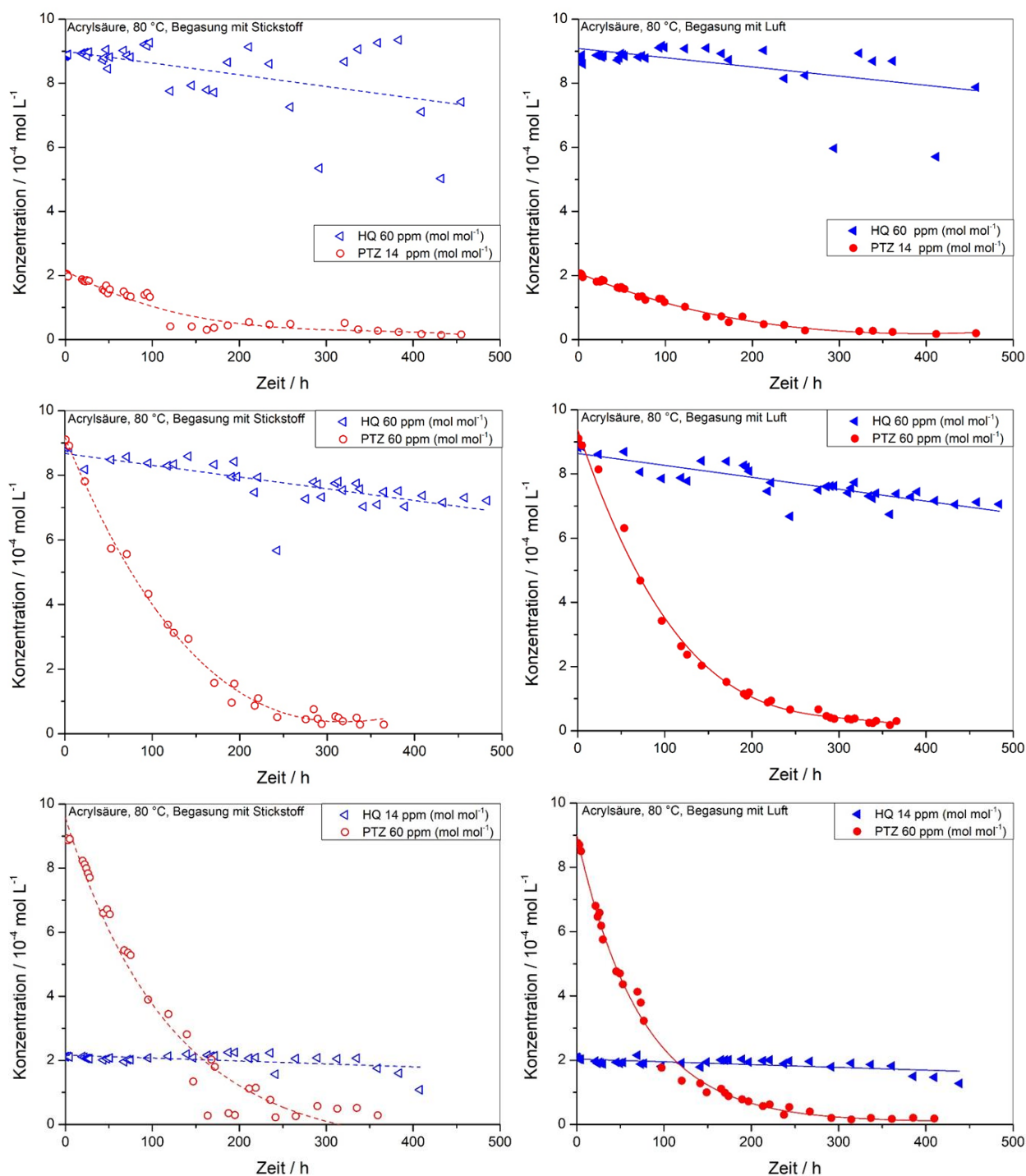


Abbildung 5-24 Konzentrations-Zeit-Diagramme der untersuchten HQ/PTZ-Mischungen unter Stickstoffbegasung (links) und unter Luftsättigung (rechts).

Im Vergleich der Messungen unter Stickstoff- mit den Messungen unter Luftbegasung zeigen sich keine signifikanten Unterschiede. PTZ wird schneller als HQ abgebaut. Der Abbau von PTZ ist dabei unabhängig von der zugegebenen Menge an HQ. Das gilt ebenfalls für den Abbau von HQ.

Um den Abbau der einzelnen Stabilisatoren in den untersuchten Mischungen mit den reinen Stabilisatoren zu vergleichen, wurden die Konzentrationsverläufe der Messungen mit 60 ppm (mol mol^{-1}) PTZ Abbildung 5-25 getrennt nach Stickstoff- und Luftbegasung dargestellt. Bei PTZ zeigt sich, dass in der äquimolaren Mischung der Abbau langsamer abläuft als im reinen Stabilisator. Das gilt auch für die Mischung mit dem geringeren HQ-Anteil unter Stickstoffsättigung. Bei Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff entspricht der Abbau von PTZ dem Abbau des reinen Stabilisators. Mit steigender Menge an HQ wird scheinbar der Abbau von PTZ verlangsamt. Die Anwesenheit von HQ verändert den Abbau von PTZ in den Mischungen im Vergleich zum reinen Stabilisator jedoch nicht signifikant.

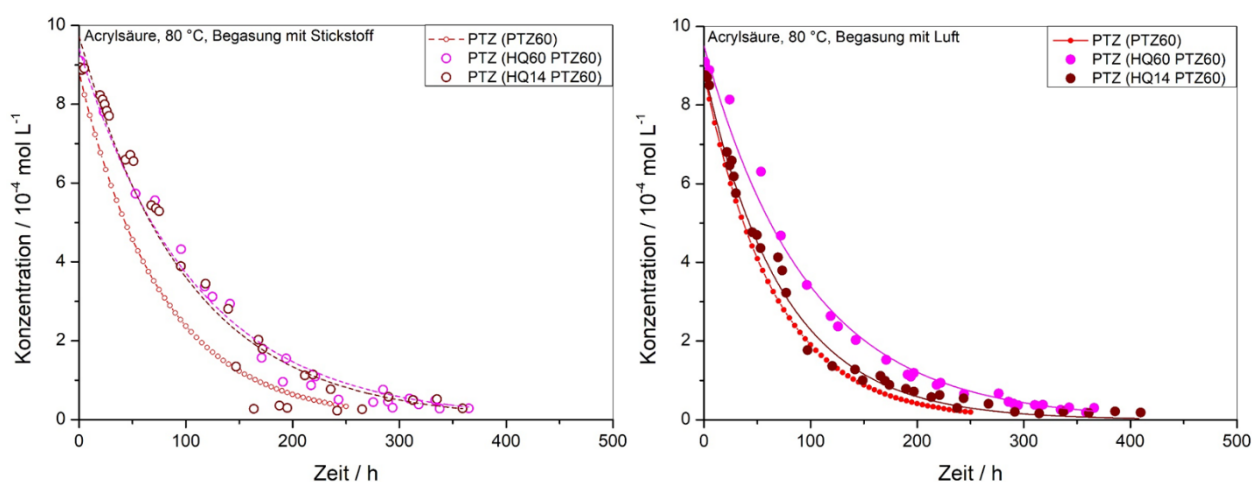


Abbildung 5-25 Vergleich der Konzentrationsverläufe von reinem PTZ mit PTZ aus den HQ/PTZ-Mischungen getrennt nach Stickstoff- (links) und Luftbegasung (rechts).

Der Vergleich von reinem HQ und HQ in den Mischungen ist wegen der kurzen IP von reinem HQ nicht möglich. Allerdings ist der Vergleich von HQ in den Mischungen mit dem Abbau von reinem HQ in Propionsäure (PA) möglich (Abbildung 5-26). In Propionsäure fehlen radikalische Reaktionen, die den Abbau in AA zusätzlich beschleunigen. Im direkten Vergleich zeigt sich, dass HQ in den PTZ-Mischungen deutlich langsamer als rein in Propionsäure (hellblau) abgebaut wird. Der Abbau von HQ in PA läuft trotz fehlender radikalischer Reaktionen deutlich schneller ab. Bei der Betrachtung des Abbaus von HQ in den Mischungen mit je 60 ppm (mol mol^{-1}) HQ lässt sich keine signifikante Änderung des Abbauverhalts bezüglich des PTZ-Anteils (violett äquimolar, dunkelblau HQ-Überschuss) feststellen. Das gilt ebenfalls für die Begasung mit Stickstoff und Luft. Auch hier lässt sich kein signifikanter Einfluss von gelöstem Sauerstoff beobachten.

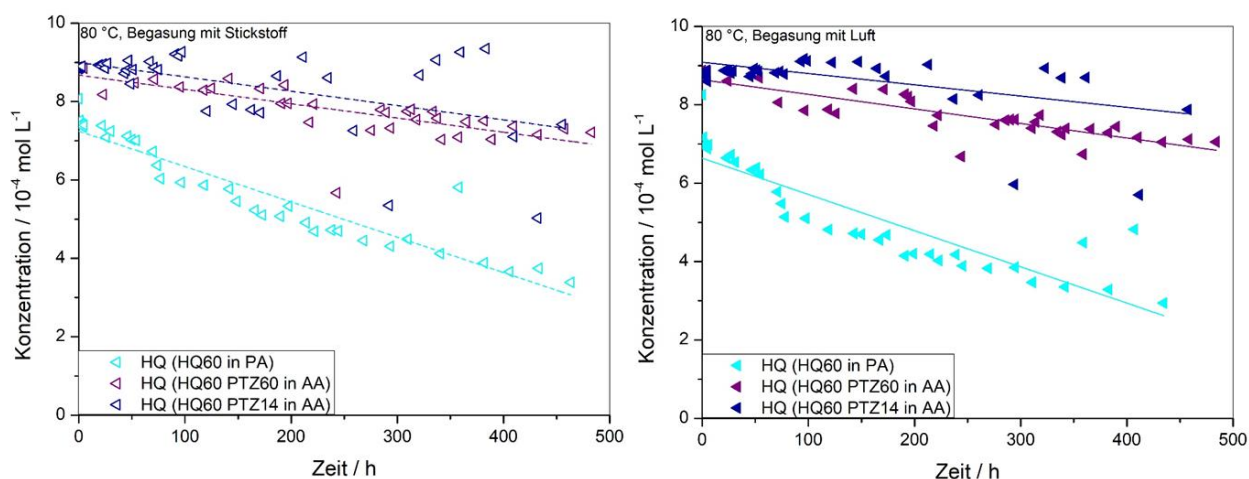


Abbildung 5-26 Vergleich der Konzentrationsverläufe von reinem HQ in PA mit HQ aus den HQ/PTZ-Mischungen getrennt nach Stickstoff- (links) und Luftbegasung (rechts).

Für die einzelnen Stabilisatoren wurden für den Abbau die Geschwindigkeitskonstanten k berechnet. Der Abbau von HQ wird sowohl in den Mischungen als auch als reiner Stabilisator als Reaktion 0. Ordnung beschrieben. PTZ lässt sich als reiner Stabilisator und in den untersuchten Mischungen als Reaktion 1. Ordnung beschreiben. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten k sind in Tabelle 5-11 für die untersuchten Mischungen und die reinen Stabilisatoren gelistet. Der Vergleich der berechneten Geschwindigkeitskonstanten zeigt, dass sowohl HQ als auch PTZ alleine signifikant schneller abgebaut werden als in den Mischungen. PTZ und HQ scheinen den gegenseitigen Abbau teilweise deutlich zu verzögern. Gerade bei HQ ist dieser Effekt sehr stark ausgeprägt.

Tabelle 5-11 Berechnete Geschwindigkeitskonstanten von HQ und PTZ in den Mischungen im Vergleich zu den reinen Stabilisatoren.

Versuch	$k_{HQ} / 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$k_{PTZ} / 10^{-3} \text{ h}^{-1}$
HQ in AA (Stickstoff)	259 ± 82	/
HQ in AA (Luft)	46 ± 6	/
HQ in PA (Stickstoff)	$9,0 \pm 0,6$	/
HQ in PA (Luft)	$9,2 \pm 0,8$	/
HQ60 PTZ14 (Stickstoff)	$0,4 \pm 1,6$	$8,62 \pm 0,07$
HQ60 PTZ14 (Luft)	$0,2 \pm 0,7$	$12,7 \pm 0,2$
HQ60 PTZ60 (Stickstoff)	$3,6 \pm 0,6$	$9,08 \pm 0,03$
HQ60 PTZ60 (Luft)	$3,7 \pm 0,4$	$9,87 \pm 0,03$
HQ14 PTZ60 (Stickstoff)	$0,9 \pm 0,3$	$6,23 \pm 0,02$
HQ14 PTZ60 (Luft)	$0,9 \pm 0,2$	$5,62 \pm 0,01$
PTZ60 (Stickstoff)*	/	13,1
PTZ60 (Luft)*	/	15,3

* berechnet von A. Hartwig [Har2012]

Mit der verwendeten Analytik konnte das Abbauprodukt BQ wegen der identischen Retentionszeit von PA und DiAA (für Versuche in AA) nicht bestimmt werden. Für die

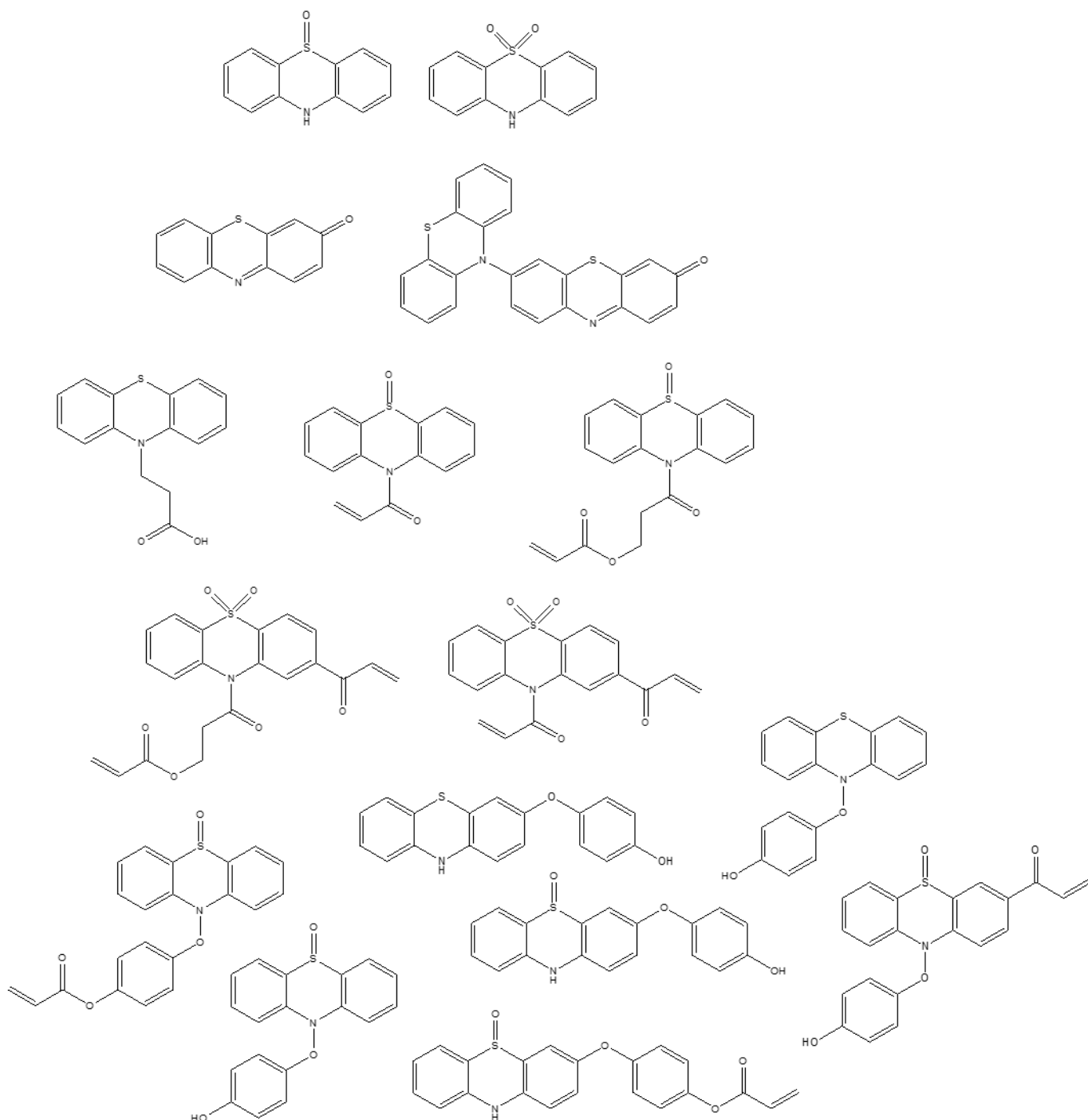


Abbildung 5-27 Abbauprodukte der Stabilisierung mittels HQ/PTZ-Mischungen.

5.3.3. HQ/HO-Tempo-Mischungen

Von den in Kapitel 4.3 aufgelisteten Mischungen wurden die Inhibierungsperiode sowie der Abbau der einzelnen Stabilisatoren über 500 h gemessen. Die Messwerte der einzelnen Versuche sind in Kapitel 9.2 aufgelistet.

5.3.3.1. Messungen der Inhibierungsperiode der HQ/HO-Tempo-Mischungen

Bei den Mischungen von HQ und HO-Tempo zeigt sich deutlich, dass die Mischungsverhältnisse einen deutlichen Einfluss auf die Stabilität haben. Besonders stabil ist die Mischung mit einem großen Anteil an HO-Tempo und einer niedrigen Menge an HQ ($x_{\text{HQ}} = 0,19$). Bei Erhöhung des HQ-Anteils bis zum äquimolaren Verhältnisses ($x_{\text{HQ}} = 0,5$) nimmt die IP ab, ist aber noch größer als bei reinem HO-Tempo. Die Mischung $x_{\text{HQ}} = 0,81$ weist von den Mischungen die geringste Stabilität auf und liegt unter der IP von reinem HO-Tempo, jedoch deutlich über der IP von reinem HQ, wie in Abbildung 5-28 dargestellt.

Bei den reinen Stabilisatoren waren die mit Luft begasten Proben stabiler, bei den HQ/HO-Tempo-Mischungen ist das umgekehrt. Hier zeigen die mit Stickstoff gesättigten Mischungen teilweise eine deutlich größere Stabilität gegenüber den Mischungen, welche mit Luft begast wurden.

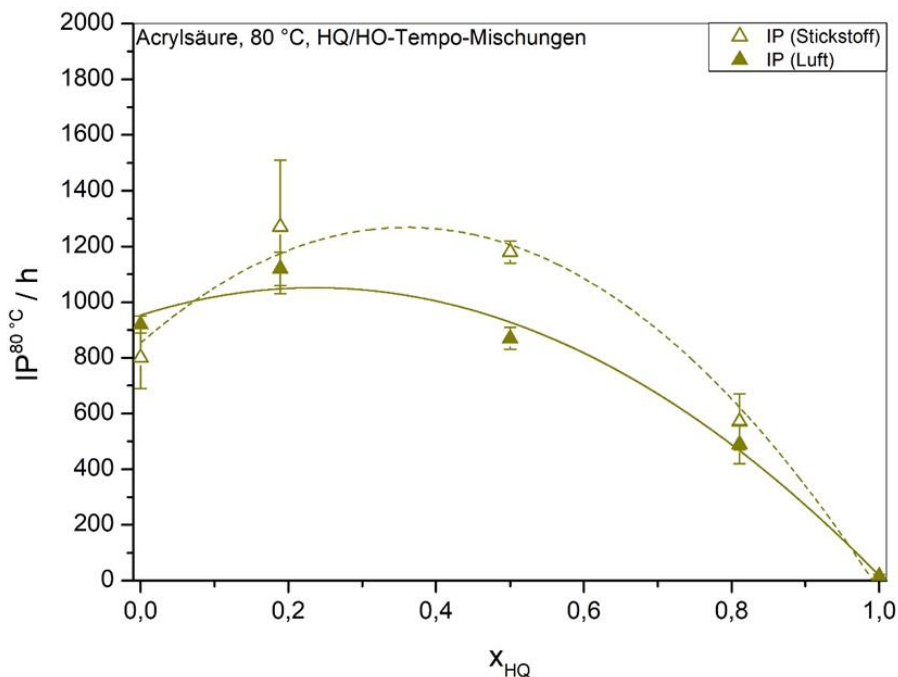


Abbildung 5-28 IP-Messungen der untersuchten HQ/HO-Tempo-Mischungen, aufgetragen als Stoffmengenanteil von HQ.

5.3.3.2. Abbau von HQ/HO-Tempo-Mischungen

Wie bei den HQ/PTZ-Mischungen wird die Abbaukinetik der HQ/HO-Tempo-Mischungen wegen der langen IPs nur für die ersten 500 h gemessen. Besonders auffällig bei Betrachtung der Konzentrations-Zeit-Diagramme ist der sehr schnelle Abbau von HO-Tempo. Bei Überschuss oder äquimolaren Mengen an HQ ist HO-Tempo nur in den ersten Proben nachweisbar (siehe Markierung in Abbildung 5-29). Die Konzentration von HQ nimmt in den ersten Stunden stark ab und fällt dann kontinuierlich. Der Konzentrationsverlauf der einzelnen Stabilisatoren der untersuchten HQ/HO-Tempo-Mischungen ist in Abbildung 5-29 dargestellt. In der linken Spalte befinden sich die Versuche mit Stickstoffbegasung, rechts die Versuche mit Luftbegasung.

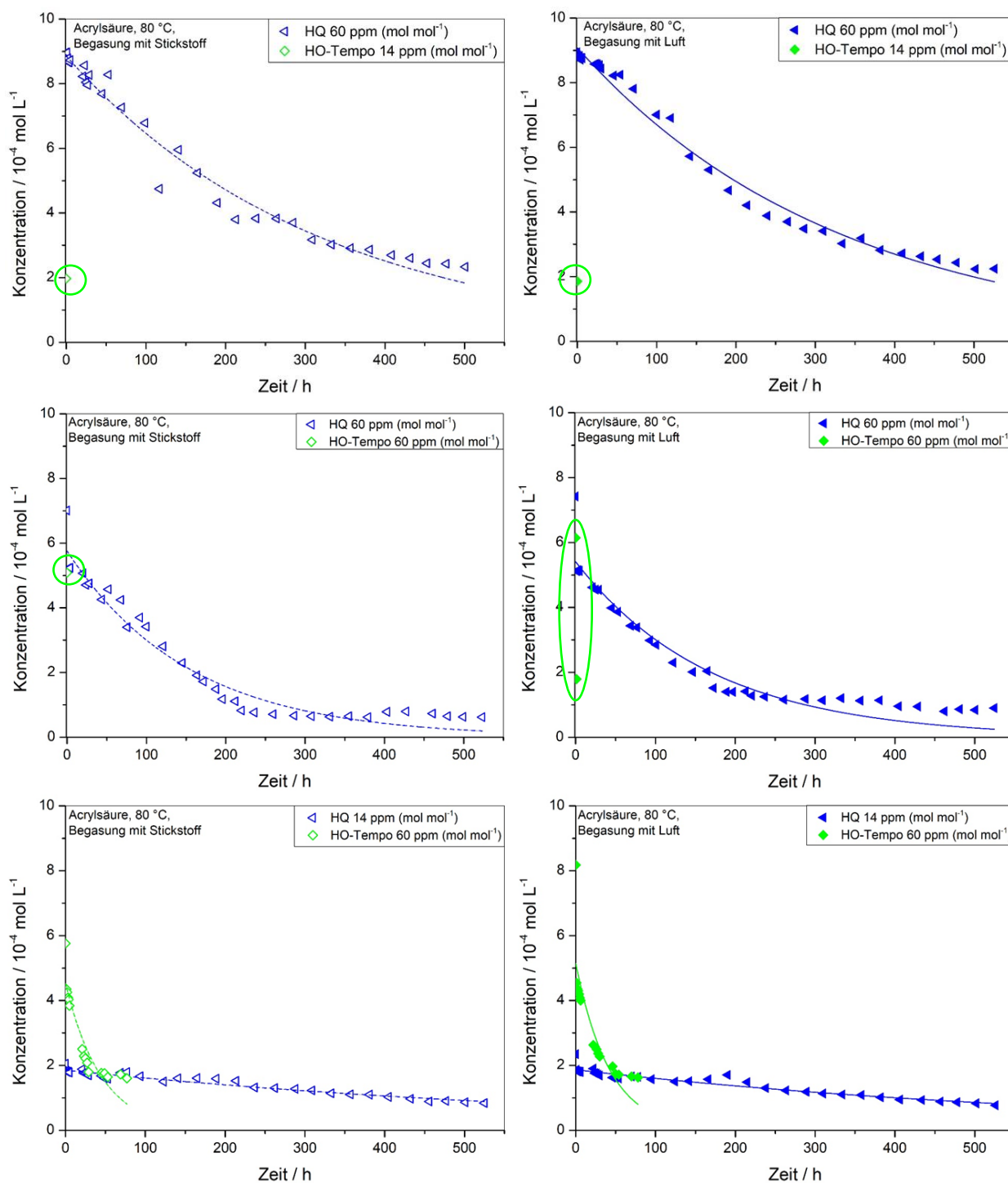


Abbildung 5-29 Konzentrations-Zeit-Diagramme der untersuchten HQ/HO-Tempo-Mischungen mit Stickstoffbegasung (links) und Luftbegasung (rechts).

Die Messung mit der äquimolaren Menge an HQ und HO-Tempo wurde in Propionsäure wiederholt. Da in Propionsäure keine radikalischen Reaktionen ablaufen, werden so nur Reaktionen der Stabilisatoren untereinander sowie thermische, oxidative und säurekatalysierte Prozesse beobachtet. Der zeitliche Verlauf ist in Abbildung 5-30 dargestellt. Im Vergleich wird deutlich, dass HO-Tempo in Anwesenheit von Radikalen deutlich schneller abreagiert (siehe Markierung). Der Verlauf von HO-Tempo in PA zeigt durch das Ansteigen und anschließende

Abfallen ein ungewöhnliches Verhalten, was auf mehrere ablaufende Reaktionen hinweist. Für HQ gilt, dass es in PA schneller abgebaut wird als in AA.

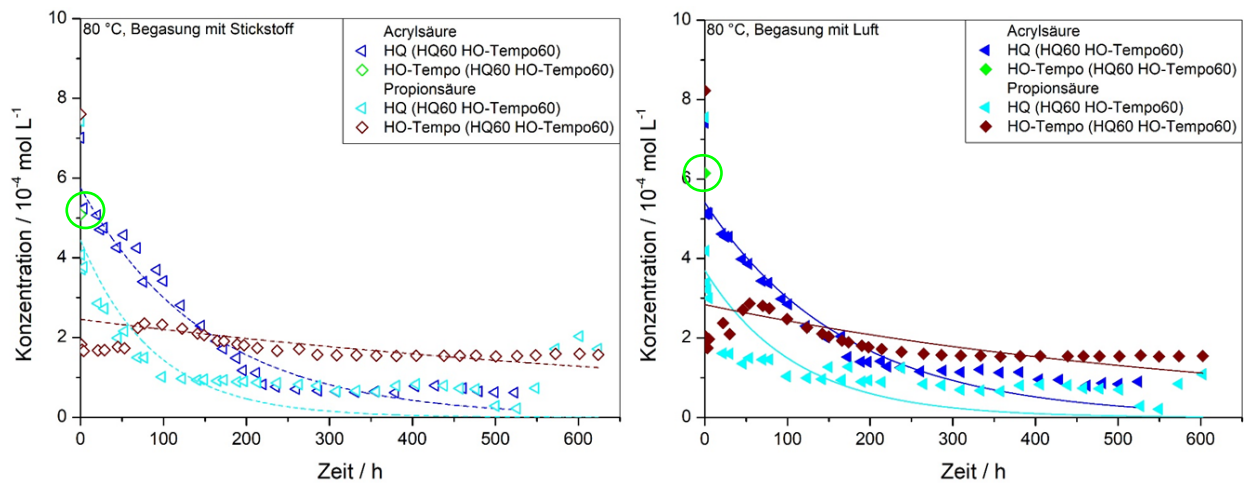


Abbildung 5-30 Konzentrations-Zeit-Diagramm für den Abbau der äquimolaren Stabilisatormengen in AA und in PA

Auf Grund des sehr schnellen Abbaus von HO-Tempo in den untersuchten Mischungen mit HQ-Überschuss bzw. äquimolaren Mengen an HQ konnte nur für den Abbau von HQ die Geschwindigkeitskonstante k berechnet werden. Die berechneten Werte sind in Tabelle 5-12 aufgeführt.

Der Abbau von reinem HQ lässt sich als Reaktion 0. Ordnung beschreiben. In den Mischungen mit HO-Tempo ändert sich die Reaktionsordnung, sodass sich der Abbau dann als Reaktion 2. Ordnung beschreiben lässt.

Bei HO-Tempo lässt sich der Abbau als Reaktion 2. Ordnung beschreiben. Das gilt für reines HO-Tempo und die HQ/HO-Tempo-Mischung mit HO-Tempo im Überschuss. Nur der Abbau von HO-Tempo in der äquimolaren Mischung mit HQ in Propionsäure (PA) lässt sich als Reaktion 0. Ordnung beschreiben.

Der Wechsel der Reaktionsordnung von HQ im Vergleich zum reinen Stabilisator sowie der Wechsel der Reaktionsordnung von HO-Tempo im Vergleich der Messungen in AA zu PA zeigen deutlich, dass es sich bei den untersuchten Reaktionen um ein komplexes Reaktionsnetz handelt.

Tabelle 5-12 Berechnete Geschwindigkeitskonstanten k der HQ/HO-Tempo-Mischungen im Vergleich zu den reinen Stabilisatoren.

Versuch	$k_{HQ} / 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$k_{HQ} / 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$k_{HO-Tempo} / 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$k_{HO-Tempo} / 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$
HQ in AA (Stickstoff)	259 ± 82	/	/	/
HQ in AA (Luft)	46 ± 6	/	/	/
HQ in PA (Stickstoff)	9 ± 1	/	/	/
HQ in PA (Luft)	9 ± 1	/	/	/
HQ60 HO-Tempo14 (Stickstoff)	/	$0,56 \pm 0,03$	nicht berechenbar	nicht berechenbar
HQ60 HO-Tempo14 (Luft)	/	$0,51 \pm 0,03$	nicht berechenbar	nicht berechenbar
HQ60 HO-Tempo60 (Stickstoff)	/	$2,4 \pm 0,2$	nicht berechenbar	nicht berechenbar
HQ60 HO-Tempo60 (Luft)	/	$2,7 \pm 0,3$	nicht berechenbar	nicht berechenbar
HQ60 HO-Tempo60 in PA (Stickstoff)	/	10 ± 2	$1,8 \pm 0,8$	/
HQ60 HO-Tempo60 in PA (Luft)	/	47 ± 1	$2,7 \pm 0,9$	/
HQ14 HO-Tempo60 (Stickstoff)	/	$1,2 \pm 0,1$	/	$1,2 \pm 0,2$
HQ14 HO-Tempo60 (Luft)	/	$1,7 \pm 0,2$	/	$2,1 \pm 0,4$
HO-Tempo60 (Stickstoff)	/	/	/	$1,2 \pm 0,1$
HO-Tempo60 (Luft)	/	/	/	$1,2 \pm 0,1$

Der Abbau von HQ in den Mischungen mit je 60 ppm (mol mol^{-1}) HQ verglichen mit dem Abbau von HQ in PA zeigt deutlich, dass in der äquimolaren Mischung ($x_{\text{HQ}} = 0,5$) HQ am schnellsten abgebaut wurde. Der Unterschied ist deutlich erkennbar. Im Vergleich dazu ist der Abbau der $x_{\text{HQ}} = 0,81$ ähnlich dem Abbau von HQ in PA. Der schnelle Abbau und der deutlich beschleunigte Abbau von HQ in der äquimolaren Mischung deuten auf eine Reaktion von HQ und HO-Tempo hin. Zwischen der Begasung mit Stickstoff und Luft ist kein signifikanter Unterschied erkennbar.

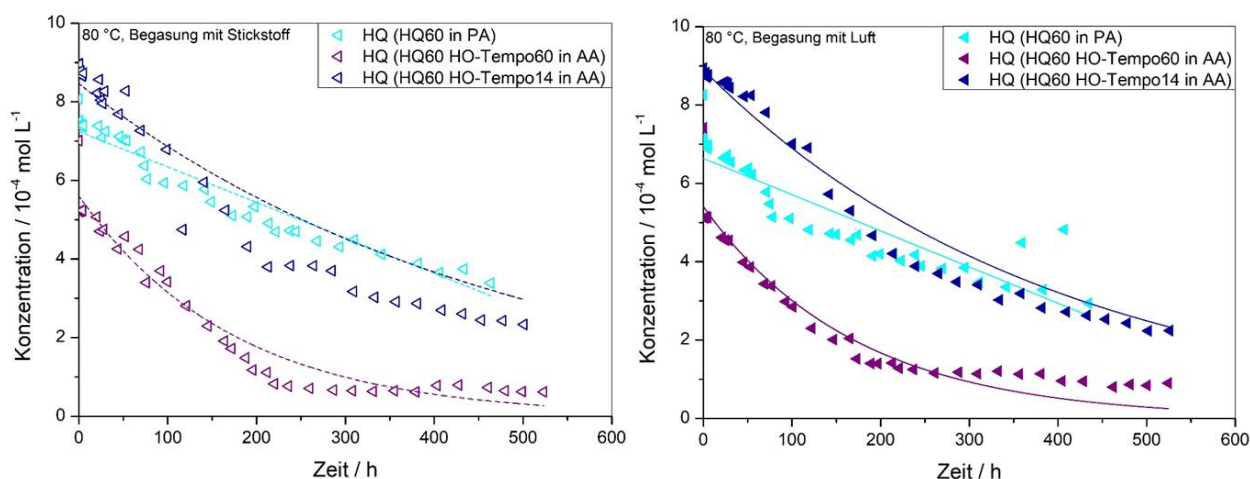


Abbildung 5-31 Vergleich der zeitlichen Konzentrationsverläufe für HQ in den HO-Tempo-Mischungen in AA und in PA getrennt nach Begasung mit Stickstoff (links) und Luft (rechts).

Die lange Zeitspanne der IP kann durch eine Regeneration von HO-Tempo unter Verbrauch von HQ bzw. dem Semichinon und vorhandenen Radikalen, bzw. Peroxidradikalen erklärt werden. Dazu reagiert HO-Tempo mit HQ oder dem Semichinon zum entsprechenden „Hydroxylamin“ und BQ oder dem Semichinon. Das gebildete „Hydroxylamin“ wird dann durch die Reaktion mit Radikalen oder Peroxidradikalen zu HO-Tempo regeneriert. Der mögliche Mechanismus ist in Abbildung 5-32 dargestellt.

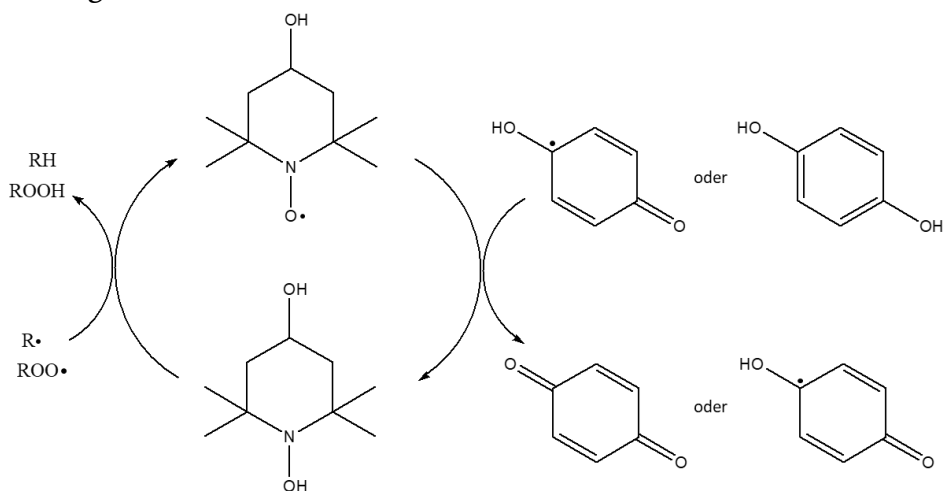


Abbildung 5-32 Möglicher Mechanismus der Regeneration von HO-Tempo unter Verbrauch von HQ.

Zusätzlich zu den in Kapitel 5.3.1.4 identifizierten Abbauprodukten von HO-Tempo konnten folgende Produkte identifiziert werden. Da für die Summenformel zwei mögliche Konstitutionsisomere möglich sind, sind beide dargestellt.

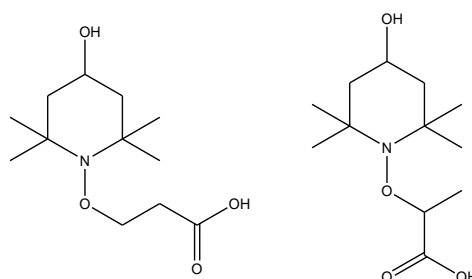


Abbildung 5-33 Weitere identifizierte Produkte der Reaktion von HO-Tempo mit AA.

Um zu klären, wieso trotzdem IPs von mehreren hundert Stunden gemessen wurden, wurden im Folgenden Messungen mit BQ untersucht. Wie bereits für den Abbau von reinem HQ beschrieben, ist BQ ein identifiziertes Abbauprodukt. Die mögliche Bildungsreaktion ist in Abbildung 1-1Abbildung 5-34 gezeigt.

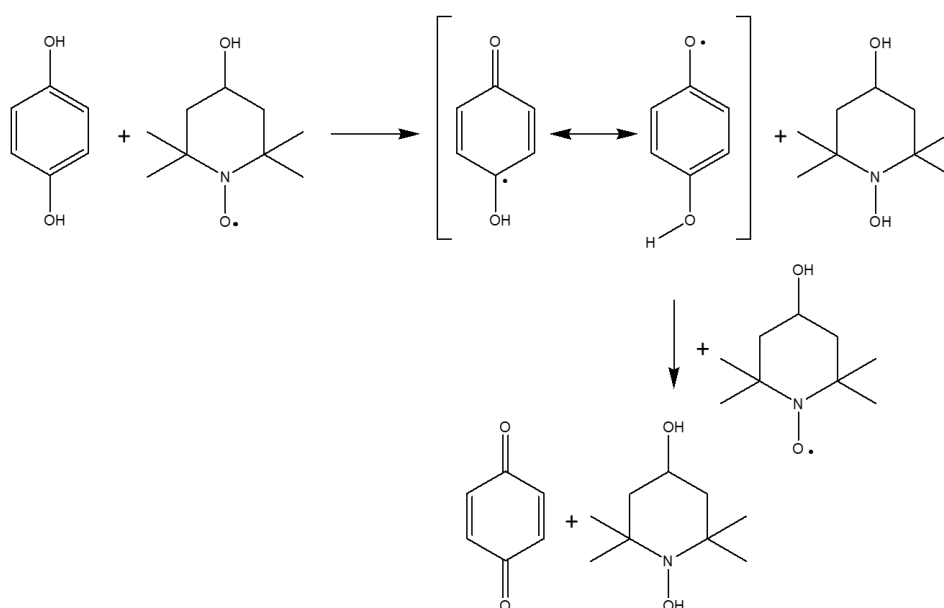


Abbildung 5-34 Mögliche Bildungsreaktion von BQ aus HQ und HO-Tempo.

Um mögliche Reaktionen mit BQ in den Mischungen HQ/HO-Tempo zu untersuchen, wurde HQ teilweise gegen BQ ausgetauscht. Die durchgeführten Versuche sind im folgenden Abschnitt beschrieben.

5.3.3.3. Einfluss von BQ auf die Stabilisierung in den HQ/HO-Tempo-Mischungen

Bei der Abbaureaktion von HQ kann BQ als Nebenprodukt gebildet werden. BQ wird in der Literatur ebenfalls als Radikalfänger beschrieben. Um die Eignung von BQ als Radikalfänger zu beurteilen, wurden verschiedene Mischungen von BQ mit HQ und HO-Tempo untersucht. Neben einer äquimolaren Mischung von HQ und BQ wurden eine äquimolare Mischung aus BQ und HO-Tempo sowie eine Mischung aus HQ/BQ/HO-Tempo im Verhältnis 1:1:2 [ppm (mol mol⁻¹)] untersucht. Die untersuchten Mischungen sind im Vergleich zu reinem HQ und HO-Tempo in Abbildung 5-35 dargestellt.

Im Vergleich zeigt sich, dass eine Mischung von je 30 ppm (mol mol⁻¹) HQ und BQ (IP = 0,9 h bzw. IP = 5,6 h) eine kürzere IP als reines HQ (IP = 1,8 h bzw. IP = 14,6 h) aufweist. Das gilt auch für die Sättigung mit Luft, wobei die IP deutlich länger ist als bei der Sättigung mit Stickstoff.

Auch der Austausch von HQ durch BQ in der äquimolaren Mischung mit HO-Tempo (oranger Balken) weist jeweils eine kürzere IP auf als die äquimolare Mischung von HQ/HO-Tempo (hellblauer Balken). Die Mischung der drei Stabilisatoren (violetter Balken) weist eine ähnliche IP wie die Mischung von BQ und HO-Tempo auf. Im Vergleich zur äquimolaren Mischung von HQ und HO-Tempo (hellblauer Balken) weisen die Mischungen mit BQ alle kürzere IPs auf. Die Mischung der drei Stabilisatoren (violetter Balken), sowie die Mischung BQ/HO-Tempo (oranger Balken) weisen im Vergleich zu reinem HO-Tempo eine längere IP auf. Außer bei der Mischung von HQ und BQ zeigen alle anderen untersuchten Mischungen mit BQ bei der Sättigung mit Stickstoff eine höhere IP. Für die Mischungen mit HO-Tempo gilt hier, dass die Mischungen mit Stickstoffsättigung eine höhere IP aufweisen als bei Luftsättigung. Außerdem weisen die Mischungen mit HO-Tempo unter Stickstoffsättigung eine höhere IP als reines HO-Tempo auf.

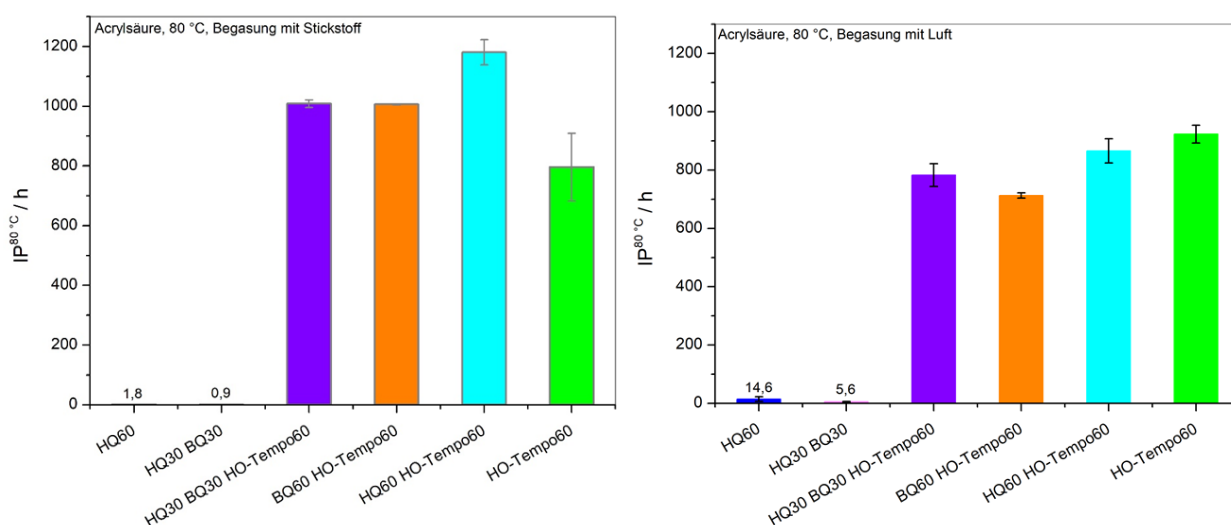


Abbildung 5-35 Die IP-Messungen der untersuchten HQ-BQ-HO-Tempo-Mischungen im Vergleich zu den reinen Stabilisatoren HQ und HO-Tempo getrennt nach Stickstoffbegasung (links) und Luftsättigung (rechts).

Die kinetischen Untersuchungen der Mischungen mit BQ beschränken sich auf die Detektion von HQ und HO-Tempo. Wie bereits oben erwähnt, weist DiAA die gleiche Retentionszeit auf und verhindert so eine Quantifizierung von BQ. Die Messung von HQ in der äquimolaren Mischung mit BQ zeigt deutlich den Abbau von HQ, wobei bei Begasung mit Stickstoff kurz nach Beginn fast kein HQ mehr nachweisbar ist. Im Vergleich zur Messung mit reinem HQ wird der schnellere Abbau deutlich sichtbar (Abbildung 5-36).

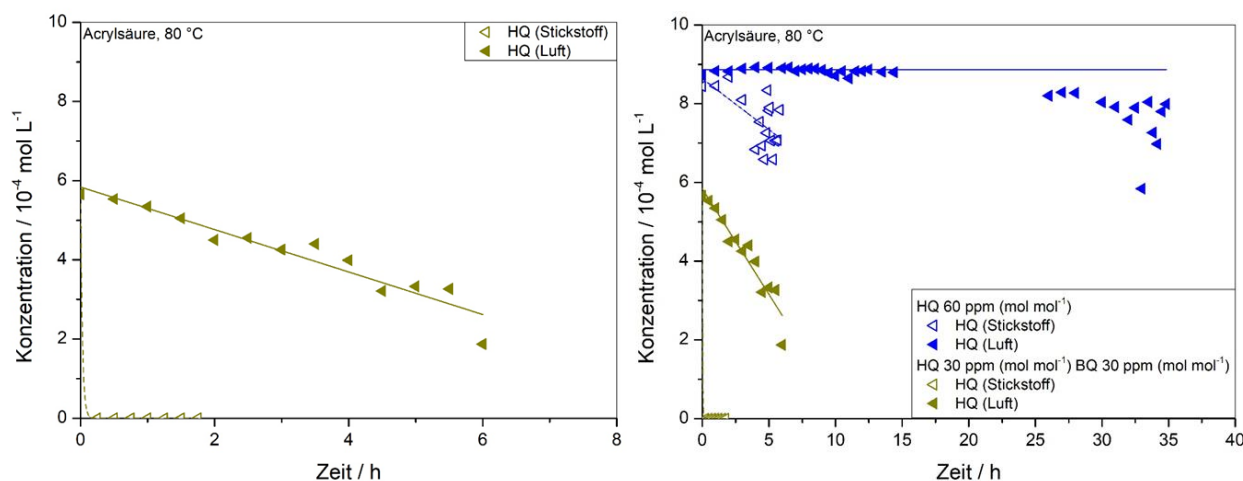


Abbildung 5-36 Konzentrations-Zeit-Diagramme des Abbaus von HQ/BQ äquimolar und reinem HQ.

Im Vergleich der äquimolaren Mischung HQ/HO-Tempo mit den Mischungen mit BQ werden verschiedene Effekte sichtbar. Durch den Austausch von HQ durch BQ verlangsamt sich der Abbau von HO-Tempo (graue Punkte). Das zeigt, dass für den schnellen Abbau an HO-Tempo eindeutig der Stabilisator HQ verantwortlich ist. In der Mischung der drei Stabilisatoren wurde HO-Tempo (dunkelblaue Punkte) ähnlich schnell wie in der äquimolaren Mischung HQ/HO-Tempo (grüne Punkte) abgebaut. Weiter auffällig ist, dass bei Untersuchung der äquimolaren Mischung BQ/HO-Tempo kontinuierlich HQ (goldene Punkte) gebildet wird. BQ wird also unter den gewählten Reaktionsbedingungen langsam zu HQ reduziert. Dieser Effekt ist auch in der Mischung der drei Stabilisatoren beobachtbar, die Konzentration an HQ nimmt ebenfalls kontinuierlich zu. Die verschiedenen Versuche sind in Abbildung 5-37 zusammengefasst.

Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten k für HQ und HO-Tempo sind in Tabelle 5-13 aufgelistet. Die quantitative Analyse von BQ ist wegen der mit DiAA gleichen Retentionszeit nicht möglich.

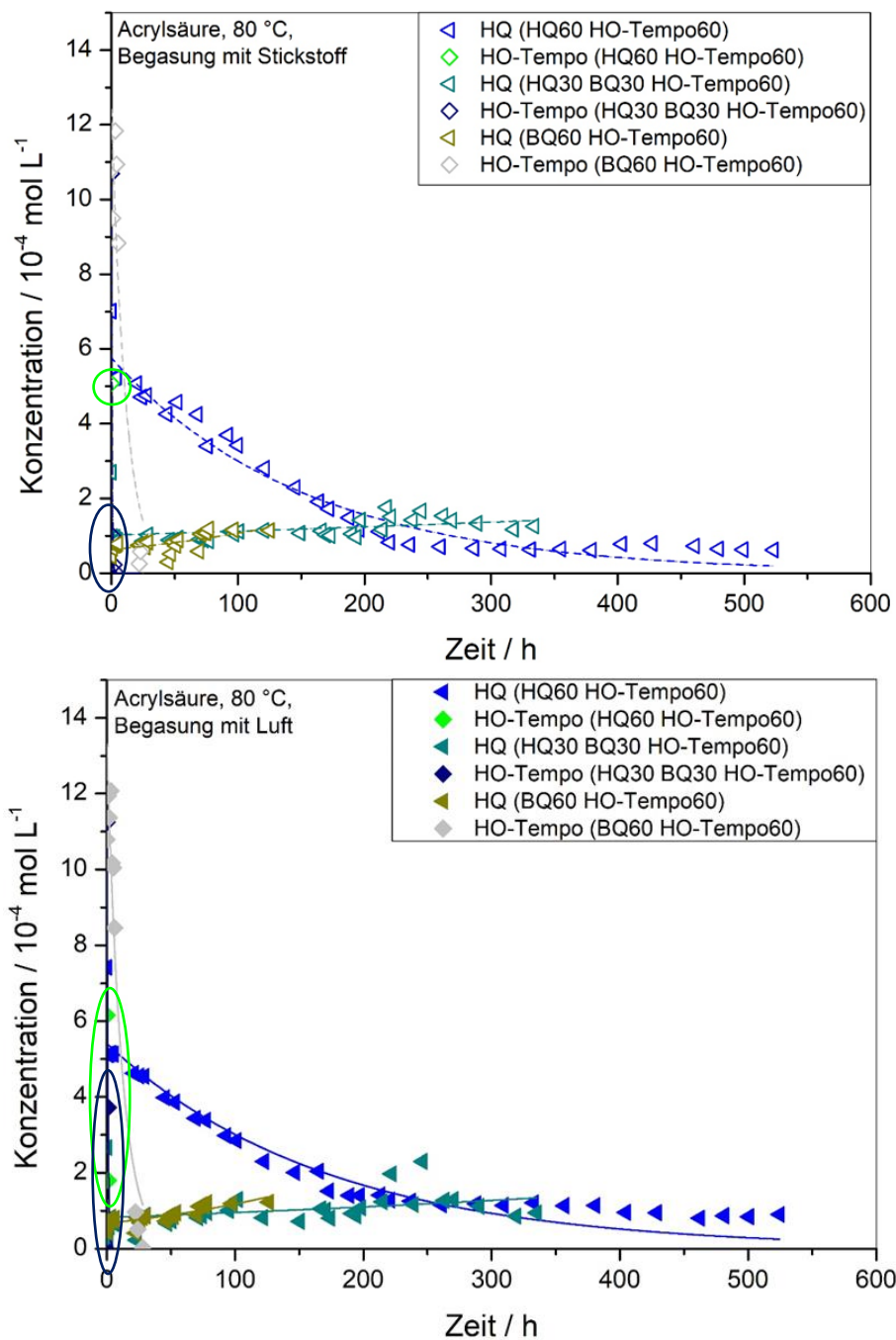


Abbildung 5-37 Konzentrations-Zeit-Diagramm der untersuchten Mischungen mit BQ getrennt nach Stickstoffbegasung (oben) und Luftbegasung (unten).

Tabelle 5-13 Berechnete Geschwindigkeitskonstanten k für HQ und HO-Tempo in den Mischungen mit BQ.

Versuch	$k_{\text{HQ}} / 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$k_{\text{HQ}} / 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$k_{\text{HO-Tempo}} / 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$k_{\text{HO-Tempo}} / 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$
HQ in AA (Stickstoff)	259 ± 82	/	/	/
HQ in AA (Luft)	46 ± 6	/	/	/
HQ in PA (Stickstoff)	9 ± 1	/	/	/
HQ in PA (Luft)	9 ± 1	/	/	/
HQ30 BQ30 (Stickstoff)	/	18862 ± 10890	/	/
HQ30 BQ30 (Luft)	/	5368 ± 483	/	/
HQ60 HO-Tempo60 (Stickstoff)	/	$2,4 \pm 0,2$	nicht berechenbar	nicht berechenbar
HQ60 HO-Tempo60 (Luft)	/	$2,7 \pm 0,3$	nicht berechenbar	nicht berechenbar
HQ60 HO-Tempo60 in PA (Stickstoff)	/	10 ± 2	$1,8 \pm 0,8$	/
HQ60 HO-Tempo60 in PA (Luft)	/	47 ± 1	$2,7 \pm 0,9$	/
HQ30 BQ30 HO-Tempo60 (Stickstoff)	/	11 ± 6	/	$194,0 \pm 20,6$
HQ30 BQ30 HO-Tempo60 (Luft)	/	16 ± 7	/	$45,7 \pm 31,7$
BQ60 HO-Tempo60 (Stickstoff)	/	44 ± 12	/	$1,0 \pm 0,5$
BQ60 HO-Tempo60 (Luft)	/	531 ± 7	/	$0,9 \pm 0,4$
HO-Tempo60 (Stickstoff)	/	/	/	$1,2 \pm 0,1$
HO-Tempo60 (Luft)	/	/	/	$1,2 \pm 0,1$

6. Zusammenfassung

Acrylsäure und deren Derivate sind bedeutende Zwischenprodukte der chemischen Industrie. Die ungesättigten Verbindungen neigen zu spontanen Polymerisationsreaktionen, die stark exotherm verlaufen ($-77,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Acrylsäure). Während Lagerung und Transport gilt es spontane Reaktionen zu vermeiden, weswegen Stabilisatoren eingesetzt werden. Für die Lagerung von Acrylsäure und deren Ester hat sich ein System aus MeHQ und gelöstem Sauerstoff bewährt.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Stabilität von Acrylsäure und drei Derivaten (Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylacrylat) untersucht. Dabei wurde zwischen kurzfristiger Stabilität, die in Notfallsituationen schnell und zuverlässig hergestellt werden muss, und langfristiger Stabilität, die während Lagerung und Transport gewährleistet werden muss, unterschieden (Abbildung 6-1).

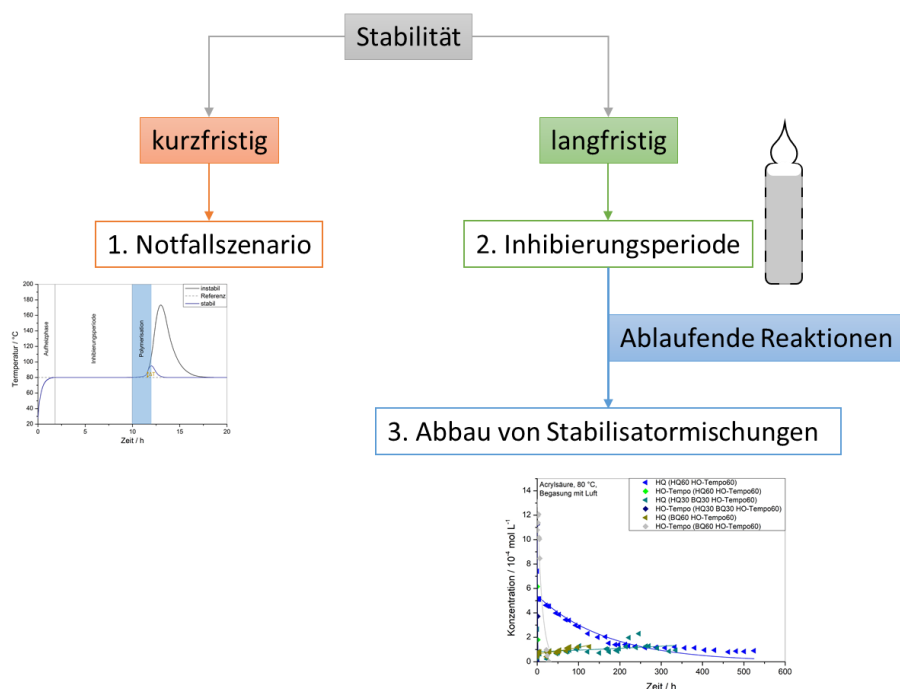


Abbildung 6-1 Schematische Darstellung der untersuchten Teilaspekte der Stabilität.

6.1. Notfallstabilisierung


Für die Untersuchung der kurzfristigen Stabilität wurde eine Notfallsituation experimentell simuliert, in der eine thermisch initiierte unkontrollierte Polymerisation in isoperibolen Reaktoren gestartet wurde. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass alle untersuchten Stabilisatoren (PTZ, MeHQ, HQ sowie HO-Tempo und dessen Derivate) grundsätzlich in der Lage sind, eine beginnende Polymerisation erfolgreich zu stoppen. Zwischen den dafür benötigten Mengen an Stabilisator zeigten sich teilweise erhebliche Unterschiede. Auch waren die Ergebnisse der Untersuchung eines Monomers nicht direkt auf ein anderes übertragbar.

Bei AA werden von MeHQ mindestens 30 ppm (mol mol⁻¹), von HQ aber mindestens 135 ppm (mol mol⁻¹) benötigt. Im Vergleich dazu werden bei MAA jedoch von MeHQ mindestens 819 ppm (mol mol⁻¹) und von HQ mindestens 621 ppm (mol mol⁻¹) benötigt. Außer bei PTZ wird von allen anderen Stabilisatoren für die Stabilisierung eine deutlich größere Menge bei MAA im Vergleich zu AA benötigt.

Der Vergleich der Ester ist durch die Initiierung der Polymerisation von MA durch UV-Strahlung und AIBN nur bedingt möglich. Trotz der Zugabe von AIBN konnte die Polymerisation von MA gestoppt werden, von HO-Tempo wurde dafür mit 18 ppm (mol mol⁻¹) eine sehr geringe Menge im Vergleich zu MeHQ mit 1863 ppm (mol mol⁻¹) benötigt. Einzig bei BA waren die benötigten Mengen bei allen Stabilisatoren sehr gering, PTZ mit 15 ppm (mol mol⁻¹) und MeHQ mit 33 ppm (mol mol⁻¹).

In Tabelle 6-1 sind die Stabilisatoren in einem Ranking dargestellt. Die benötigten Mengen sind dabei stark vom Monomer abhängig und können nicht direkt übertragen werden.

Tabelle 6-1 Ranking der Stabilisatoren nach benötigter Menge (bezogen auf ppm (mol mol⁻¹) getrennt nach Monomeren.

benötigte Menge	AA	MAA	BA	MA
	HO-Tempo	PTZ	PTZ	HO-Tempo
	MeHQ	HO-Tempo	HO-Tempo	PTZ
	PTZ	HQ	HQ	HQ
	HQ	MeHQ	MeHQ	MeHQ

6.2. Lagerstabilität

Um unkontrollierte Reaktionen während Lagerung und Transport zu verhindern, gilt es Einflussgrößen zu identifizieren. Diese sind unter anderem eine erhöhte Temperatur, Strahlung und chemische Verunreinigungen bzw. Nebenprodukte. Eine Vermeidung ist nur bedingt möglich, weswegen Lagerstabilisatoren eingesetzt werden.

Bei den Untersuchungen der Lagerstabilität zeigten sich signifikante Unterschiede zwischen den Stabilisatoren und den untersuchten Mischungen. In der Regel wiesen die Mischungen eine vergleichbare bzw. längere IP als der Hauptstabilisator der Mischung auf. Mischungen mit HQ als Zweitstabilisator weisen ebenfalls eine längere IP als die Mischungen mit MeHQ auf.

Der Vergleich von AA und MAA zeigte signifikante Unterschiede. Besonders auffällig sind die Ergebnisse mit HQ. Bei AA lag die IP unter 3 Stunden, bei MAA zwischen 100 und 200 Stunden. MeHQ ist bei beiden Monomeren der Stabilisator mit der kürzesten IP.

Die Ester sind im Vergleich zu den untersuchten Säuren deutlich stabiler. Bei BA weisen HO-Tempo und dessen Mischung mit über 100 Stunden und bei Stickstoffsättigung mit über 1000 Stunden eine beachtliche Stabilität auf. Bedingt durch die sehr großen IPs bei MA waren Auswertung und Vergleich nur bedingt möglich.

In Tabelle 6-2 sind die Stabilisatoren und deren Mischungen nach der Länge der IP geordnet. Da der Vergleich der Monomere nur bedingt möglich ist, wurde dieser schematische Vergleich gewählt.

Tabelle 6-2 Einteilung der Stabilisatoren und deren Mischungen nach Länge der IP.

Länge der IP	AA	MAA	BA
kurz	MeHQ	MeHQ	MeHQ
	HQ	/	/
mittel	Oxo-Tempo	HO-Tempo	PTZ
	Oxo-Tempo + MeHQ	Tempo + MeHQ	HQ
	Oxo-Tempo + HQ	Tempo + HQ	PTZ + MeHQ
	Tempo	PTZ	/
	Tempo + MeHQ	/	/
	Tempo + HQ	/	/
lang	HO-Tempo	HQ	PTZ + HQ
	HO-Tempo + MeHQ	PTZ + MeHQ	HO-Tempo
	HO-Tempo + HQ	PTZ + HQ	HO-Tempo + MeHQ
	PTZ	/	HO-Tempo + HQ
	PTZ + MeHQ	/	/
	PTZ + HQ	/	/

(/ keine Messungen)

Die Messungen haben gezeigt, dass die Länge der IP neben Temperatur und Gehalt an gelöstem Sauerstoff auch signifikant von Monomer abhängt. Eine Übertragung der Ergebnisse sowie eine Vorhersage der IP sind damit momentan nicht möglich.

6.3. Kinetische Messungen des Stabilisatorabbaus

Die Untersuchungen der Abbaureaktionen von Stabilisatoren in AA zeigten, dass neben der eigentlichen Stabilisierungsreaktion noch weitere Reaktionen auftreten. Zur gezielten Untersuchung wurden zuerst die Reaktionen des reinen Stabilisators mit AA betrachtet. Diese Ergebnisse wurden dann mit Stabilisatormischungen in verschiedenen Mischungsverhältnissen verglichen. Dabei zeigten sich teilweise signifikante Unterschiede. Um die radikalischen Reaktionen auszuschließen, wurden weitere Versuche in Propionsäure, die eine mit AA vergleichbare Säurestärke aufweist, durchgeführt.

Die Mischungen HQ/PTZ unterschieden sich bezüglich der Abbauraten von den reinen Stabilisatoren nur gering. Auffällig war hingegen die deutlich längere IP im Vergleich zum reinen Stabilisator. Das trifft vor allem auf HQ zu. Die IP von reinem HQ lag im Bereich von wenigen Stunden, konnte durch Zugabe von PTZ aber auf mehrere hundert Stunden verlängert werden.

Die Mischungen HQ/HO-Tempo unterscheiden sich davon signifikant. So konnte bereits nach wenigen Stunden kein HO-Tempo mehr nachgewiesen werden, die Lösungen waren dennoch noch mehrere hundert Stunden stabil.

Zum Vergleich sind die HQ/PTZ- und die HQ/HO-Tempo-Mischungen in Abbildung 6-2 dargestellt. Die Mischungen HQ/PTZ weisen eine längere IP auf. Das kann u.a. an den von HO-Tempo und HQ gebildeten Nebenprodukten liegen, die nicht weiter stabilisierend wirken.

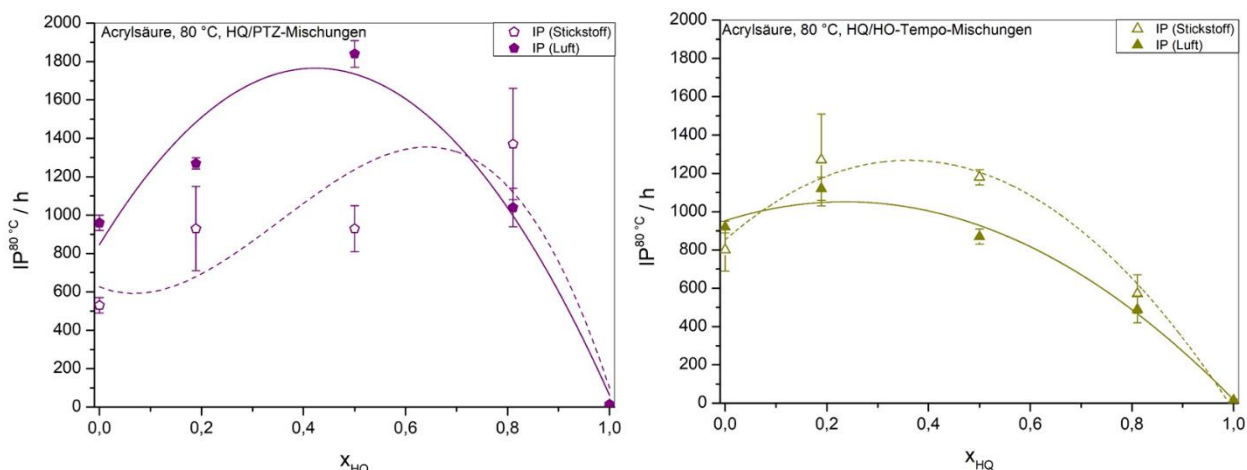


Abbildung 6-2 IP der HQ/PTZ-Mischungen (links) und HQ/HO-Tempo-Mischungen (rechts) aufgetragen als Stoffmengenanteil von HQ.

Bei den HQ/HO-Tempo-Mischungen kann BQ als Abbauprodukt gebildet werden. Bei BQ handelt es sich um einen literaturbekannten Radikalfänger. Durch den Austausch von HQ durch BQ wurde diese Reaktion untersucht. Dabei zeigte sich, dass der teilweise oder komplette Austausch von HQ durch BQ die IP nicht signifikant verlängert. Allerdings verläuft der Abbau von HO-Tempo in Gegenwart von BQ langsamer als bei HQ. BQ wird jedoch unter Versuchsbedingungen in HQ umgewandelt.

Die ablaufenden Reaktionen beim Abbau von HQ/HO-Tempo-Mischungen konnten globalkinetisch beschrieben werden. Die Vielzahl der identifizierten Nebenprodukte zeigt jedoch, dass es sich um ein komplexes Reaktionsnetz handelt. Zur vollständigen Aufklärung sind in Folgearbeiten weitere Versuche nötig.

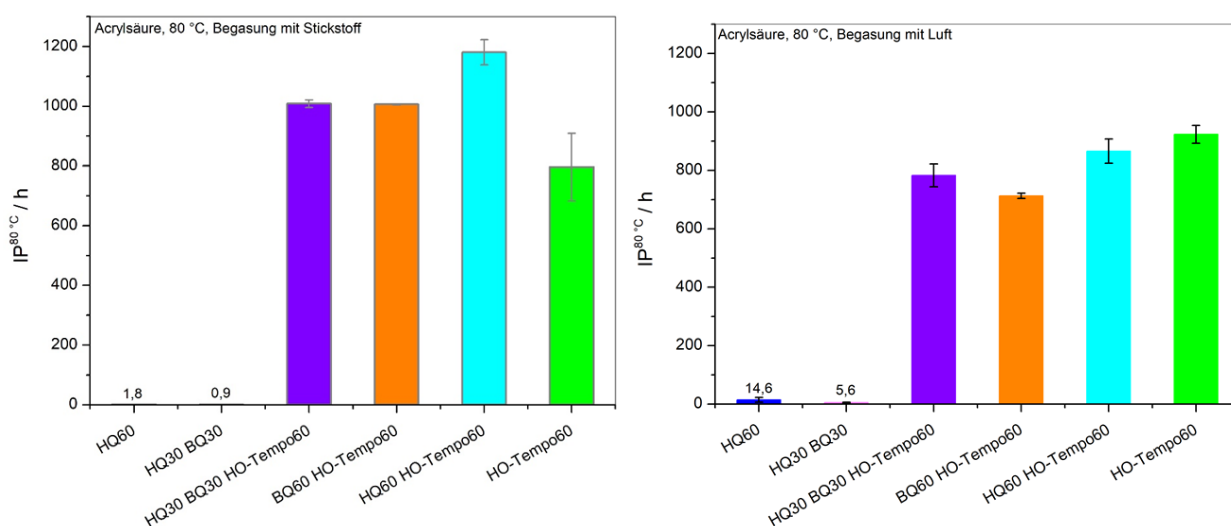


Abbildung 6-3 Die IP-Messungen der untersuchten HQ-BQ-HO-Tempo-Mischungen im Vergleich zu den reinen Stabilisatoren HQ und HO-Tempo getrennt nach Stickstoffbegasung (links) und Luftbegasung (rechts).

7. Ausblick

Die während der Lagerung von Acrylsäure ablaufenden Reaktionen, wie der Bildungsmechanismus von DiAA und höheren Oligomeren, sind bisher gut verstanden. Auch die Stabilisierungsreaktionen von einzelnen Stabilisatoren wie MeHQ und PTZ sind literaturbekannt und konnten durch die Untersuchungen von reinem HQ und HO-Tempo ergänzt werden.

Die Untersuchungen der Mischungen haben gezeigt, dass zwischen den einzelnen Stabilisatoren und AA komplexe Reaktionen ablaufen. Trotz dieser Nebenreaktionen weisen die Mischungen teilweise signifikant längere IPs auf als die reinen Stabilisatoren.

In Folgearbeiten sollten die ablaufenden Reaktionen weiter untersucht werden. Dafür eignen sich online Messmethoden wie z.B. eine Infrarotsonde oder die Verwendung eines HPLC-MS-Systems. So ist die zeitaufgelöste Quantifizierung von der gebildeten Nebenprodukte, wie BQ oder DiAA, möglich.

Gerade die Versuche mit den HQ/HO-Tempo-Mischungen haben gezeigt, dass die ablaufenden Reaktionen erst rudimentär verstanden sind. So ist HO-Tempo nach wenigen Stunden nicht mehr nachweisbar, die Mischung stabilisiert AA aber noch über mehrere hundert Stunden. Für die Aufklärung können neben Propionsäure als gesättigte Alternative zu Acrylsäure (Wegfall der radikalischen Reaktionen) auch Derivate von HO-Tempo wie Tempo oder Oxo-Tempo untersucht werden. Die beiden Derivate sind ebenfalls stabile Nitroxidradikale, die in Position 4 über eine Oxo-Gruppe bzw. ein Wasserstoffatom verfügen. Die radikalischen Reaktionen werden durch die Substitution wenig beeinflusst, andere Reaktionen wie eine Ringspaltung schon.

Die Abbaureaktionen wurden nur bei 80 °C betrachtet. Der Einfluss der Temperatur auf die Abbaurate ist entscheidend für ein umfassendes Verständnis der ablaufenden Reaktionen. Auch der Einfluss der Menge an gelöstem Sauerstoff wurde in der vorliegenden Arbeit nur rudimentär betrachtet und könnte im Folgenden genauer untersucht werden.

Nach der Betrachtung von Acrylsäure könnten auch deren Derivate wie Methacrylsäure und die Ester bezüglich des Abbaus von Stabilisatoren untersucht werden. Die Betrachtung des Notfallszenarios und die Messungen für die Lagerstabilität haben gezeigt, dass sich die Ergebnisse eines Monomers nicht direkt auf ein anderes übertragen lassen. Für das Verständnis der ablaufenden Reaktionen wären deswegen weitere Versuche nötig.

8. Literaturverzeichnis

- [BAS1997] BASF Corporation, Chemicals Division
Acrylic Acid Dimerization,
Technical Data Sheet, New Jersey, **1997**.
- [Bec2002] H. Becker, H. Vogel,
Influence of the metal Ions Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} on the stability and
Oxygen Consumption of Acrylic Acid and Methacrylic Acid
Chem. Eng. Technol., 25, No. 5, p. 547 – 552, **2002**.
- [Bec2003] H. Becker
Polymerisationsinhibierung von (Meth-)Acrylaten – Stabilisator und
Sauerstoffverbrauch –
Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2003**.
- [Bec2004] H. Becker, H. Vogel,
Stabilization of Acrylic Esters
Chem. Eng. Technol., 27, No. 10, p. 1122 – 1126, **2004**.
- [Bec2006A] H. Becker, H. Vogel,
Phenothiazine as Stabilizer of Acrylic Acid
Chem. Eng. Technol., 29, No. 8, p. 931 – 936, **2006**.
- [Bec2006B] H. Becker, H. Vogel,
The Role of Hydroquinone Monomethylether in the Stabilization of
Acrylic Acid
Chem. Eng. Technol., 29, No. 8, p. 1227 – 1231, **2006**.
- [Ber1883] A. Bernthsen
Zur Kenntniss des Methylenblau und verwandter Farbstoffe
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 16, p. 2896 – 2904, **1883**.
- [Bra2008] R. H. Brand
Über die Stabilität und die Kinetik des Sauerstoffverbrauchs von
Acrylsäure- / Wassermischungen
Diplomarbeit, Hochschule Mannheim, **2008**.
- [Bra2011] R. H. Brand
Reaktionstechnische Studien zum Einfluss von Wasser auf die Stabilität
von Acrylsäure
Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2011**.

-
- [Cla2011] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren
Organic Chemistry, Second Edition
Oxford University Press, **2012**.
- [Dou1982] T. L. Douglas, P. T. Bramer and W. L. Jenkins
Screen and select vinyl monomer inhibitors
Hydrocarbon Processing, **1982**.
- [Egh2007] A. Eghbal
Einfluss von Wasser auf die Polymerisationsinhibierung von Acrylsäure
Diplomarbeit, Hochschule Darmstadt, **2007**.
- [Fri1994] M. J. Fried
Stabilisierung von Acrylmonomeren
Farbe & Lack, 100, p. 604 – 609, **1994**.
- [Gal1974] G. P. Gladyshev *et al.*
Increase in the effectiveness of weak inhibitors during thorough polymerization in the presence of oxygen
Doklady Akademii Nauk SSSR, 214, p. 898 – 900, **1974**.
- [GVR2016] Grand View Research Inc., Acrylic Acid Market Analysis, **2016**.
- [Har2012] A. Hartwig
Über die Polymerisationsinhibierung von Acrylsäure mit Phenothiazin und Sauerstoff
Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2012**.
- [Hen1956] S. Henrici-Olivé, S. Olivé
Reaktionskinetik der Polymerisationshemmung durch molekularen Sauerstoff (Versuche mit Methylmethacrylat)
Macromol. Chem., 18, p. 437 – 454, **1956**.
- [Hen1969] S. Henrici-Olivé, S. Olivé
Polymerisation, Kinetik – Katalyse – Mechanismen
Verlag Chemie, **1969**.
- [Hud2012] P. M. Hudnall
Hydroquinone
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry
Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2012**.
-

-
- [Kao2002] Chen-Shan Kao, Kwan-Hua Hu
Acrylic reactor runaway and explosion accident analysis
Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 15, p. 213 – 222. **2002**.
- [Kau2017] S. Kaul
Polymerisationsinhibierung von Acrylsäure mit HO-Tempo und Derivaten
Bachelor-Thesis, Technische Universität Darmstadt, **2017**.
- [Kir1988] L. S. Kirch, J. A. Kargol, J. W. Magee
Stability of Acrylic Monomers
Rohm & Haas Company, PA19477, **1988**
- [Kur1980] J. J. Kurland
Quantitative Aspects of Synergistic Inhibition of Oxygen and P-Methoxyphenol in Acrylic Acid Polymerization
J. Polym. Sci., 18, p. 1139 – 1145, **1980**.
- [Lev1985] L. B. Levy
Inhibition of Acrylic Acid Polymerization by Phenothiazine and p-Methoxyphenol
J. Polym. Sci., 23, 1505 – 1515, **1985**.
- [Lev1987] L. B. Levy
Inhibitor – Oxygen Interactions in Acrylic Acid stabilization
Plant / Operations Progress, 6, 188 – 189, **1987**.
- [Lev1992] L. B. Levy
Inhibition of Acrylic Acid Polymerization by Phenothiazine and p-Methoxyphenol. II. Catalytic Inhibition of Phenothiazine
J. Polym. Sci., 30, 569 – 576, **1992**.
- [Lev1993] L. B. Levy, M. B. Lakin
Process Safety Progress, 12, 111 – 114, **1993**.
- [Mos1997] M. Mosbach
Adiabatische Reaktionskalorimetrie zur Bestimmung kinetischer Daten von radikalischen Polymerisationen
Dissertation, Technische Universität Berlin, **1997**.
- [MSDS-AA] Sicherheitsdatenblatt
Sigma-Aldrich, Version 6.0 Überarbeitet am 03.07.2017
-

-
- [MSDS-BA] Sicherheitsdatenblatt
Sigma-Aldrich, Version 5.1 Überarbeitet am 24.11.2014
- [MSDS-HQ] Sicherheitsdatenblatt
Sigma-Aldrich, Version 5.4 Überarbeitet am 04.10.2017
- [MSDS-MA] Sicherheitsdatenblatt
Sigma-Aldrich, Version 5.5 Überarbeitet am 13.09.2017
- [MSDS-MAA] Sicherheitsdatenblatt
Sigma-Aldrich, Version 5.2 Überarbeitet am 07.11.2014
- [Nic1991] A. Nicholson
The Effect of O₂ Concentration on Methacrylic Acid Stability
ICI Chemicals & Polymers Ltd., **1991**.
- [Nip2013] Accident Investigation Committee
Explosion and Fire at Acrylic Acid Production Facility
Investigation Report, Nippon Shokubai Co. Ltd., **2012**.
- [Oha2012] T. Ohara
Acrylic Acid and Derivates
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry
Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2012**.
- [Opi2009] B. Opitz
Kinetische Untersuchungen von wässriger Acrylsäure während der
Inhibierungsperiode
Bachelor Thesis, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [Pfe2009] C. A. Pfeifer
Kinetische Untersuchung der Diacrylsäurebildung und der Stabilität von
wässrigen Acrylsäuremischungen
Bachelor Thesis, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [Pfe2016] C. A. Pfeifer
Mechanistische Untersuchung der in Acrylsäure ablaufenden Prozesse
Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2016**.
- [Pla1999] K. Platkowski, K. H. Reichert
Short Stopping of Runaway Methyl Methacrylate Polymerizations
Chem. Eng. Techn., 22, p. 1035 – 1038, **1999**.
-

-
- [Red1843] J. Redtenbacher
Ueber die Zerlegungsprodukte des Glyceryloxydes durch trockene Destillation
Justus Liebigs Annalen der Chemie, 47, p. 113 – 148, **1843**.
- [Rie2007] E. Riedel, C. Janiak
Anorganische Chemie
Walter de Gruyter, Berlin, 7. Auflage, **2007**.
- [Roe2017] L. Rösler
Kinetische Untersuchungen zum Abbau von Hydrochinon und anderen Stabilisatoren in Acrylsäure
Master-Thesis, Technische Universität Darmstadt, **2017**.
- [Sch1956] G. V. Schulz, G. Henrici
Reaktionskinetik der Polymerisationshemmung durch molekularen Sauerstoff
Macromol. Chem., (18/19), p. 437 – 454, **1998**.
- [Sch1998] S. Schulze, H. Vogel
Aspects of the Safe Storage of Acrylic Monomers: Kinetics of the Oxygen Consumption
Chem. Eng. Technol., 21, No. 10, p. 829 – 837, **1998**.
- [Sch1999] S. Schulze
Lager- und Prozessstabilisierung von (Meth-)Acrylmonomeren – Einfluss von Verunreinigungen auf Stabilität und Sauerstoffverbrauch –
Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **1999**.
- [Sch2015] C. Scholz
Restabilisierung von Acrylsäure und Acrylaten
Master Thesis, Technische Universität Darmstadt, **2015**.
- [Sos1976] G. Sosnovsky, M. Konieczny
Preparation of 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramehtylpiperidine-1-oxyl A Reinvestigation of Methods using Hydrogen Peroxide in the Presence of Catalysts
Zeitschrift für Naturforschung B, 10, p. 1376 – 1378, **1976**.

-
- [Tau2012] G. Taurand
Phenothiazine and Derivates
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry
Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2012.
- [Teb2011] L. Tebben, A. Studer
Nitroxides: Applications in Synthesis and in Polymer Chemistry
Angew. Chem. Int. Ed., 50, p. 5034 – 5068, **2011.**
- [Tie2014] B. Tieke
Makromolekulare Chemie
Wiley-VCh Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [Wam1988] F. M. Wampler III.
Formation of Diacrylic Acid during Acrylic Acid Storage
Plant / Operations Process., 7, No. 3, p. 183 – 189, **1988.**

9. Anhang

9.1. Daten der Messungen der Lagerstabilität

Tabelle 9-1 Konzentrationen der untersuchten Stabilisatoren für die IP-Messungen für AA.

Stabilisator	Acrylsäure		NMP
	Konzentration / ppm (mol mol ⁻¹)	Konzentration / ppm (g g ⁻¹)	Konzentration / ppm (g g ⁻¹)
Lagerstabi MeHQ	116	200	0
PTZ	60	167	287
MeHQ	60	104	308
HQ	60	91	298
HO-Tempo	60	144	306
PTZ + MeHQ	60 + 14	167 + 24	286
PTZ + HQ	61 + 16	169 + 24	300
HO-Tempo + MeHQ	61 + 14	145 + 24	294
HO-Tempo + HQ	62 + 16	148 + 24	291
Tempo	60	130	284
Oxo-Tempo	60	143	292
Tempo + MeHQ	60 + 13	130 + 22	294
Tempo + HQ	60 + 13	131 + 20	291
Oxo-Tempo + MeHQ	60 + 15	142 + 26	278
Oxo-Tempo + HQ	60 + 12	143 + 19	309

Tabelle 9-2 Konzentrationen der untersuchten Stabilisatoren für die IP-Messungen für MAA.

Stabilisator	Methacrylsäure		NMP
	Konzentration / ppm (mol mol ⁻¹)	Konzentration / ppm (g g ⁻¹)	Konzentration / ppm (g g ⁻¹)
Lagerstabi MeHQ	10	15	0
PTZ	62	145	262
MeHQ	60	87	255
HQ	60	77	345
HO-Tempo	60	120	244
PTZ + MeHQ	60 + 14	140 + 21	301
PTZ + HQ	61 + 21	140 + 27	294
HO-Tempo + MeHQ	60 + 14	121 + 20	245
HO-Tempo + HQ	60 + 14	121 + 17	248

Tabelle 9-3 Konzentrationen der untersuchten Stabilisatoren für die IP-Messungen für BA.

Stabilisator	Butylacrylat		NMP
	Konzentration / ppm (mol mol ⁻¹)	Konzentration / ppm (g g ⁻¹)	Konzentration / ppm (g g ⁻¹)
Lagerstabi MeHQ	15	15	0
PTZ	60	94	164
MeHQ	64	62	166
HQ	60	52	161
HO-Tempo	60	81	163
PTZ + MeHQ	61 + 18	95 + 17	165
PTZ + HQ	61 + 13	95 + 11	293
HO-Tempo + MeHQ	60 + 14	81 + 14	190
HO-Tempo + HQ	60 + 15	81 + 13	185

Tabelle 9-4 Konzentrationen der untersuchten Stabilisatoren für die IP-Messungen für MA.

Stabilisator	Methylacrylat		NMP
	Konzentration / ppm (mol mol ⁻¹)	Konzentration / ppm (g g ⁻¹)	Konzentration / ppm (g g ⁻¹)
Lagerstabi MeHQ	10	15	0
PTZ	60	140	243
MeHQ	60	87	266
HQ	60	77	260
HO-Tempo	60	120	257
PTZ + MeHQ	60 + 14	140 + 20	265
PTZ + HQ	60 + 15	140 + 19	274
HO-Tempo + MeHQ	61 + 19	119 + 27	309
HO-Tempo + HQ	60 + 17	121 + 22	314

Tabelle 9-5 Messwerte der IP von AA aus [Sch2015].

Sauerstoff-Anteil / % (L L ⁻¹)	0	5	10	15	20
w (O ₂) / ppm (g g ⁻¹)	0,0	13,4	26,7	40,1	53,4
Lagerstabi MeHQ	1,1 ± 0,4	1,3 ± 0,2	2,3 ± 0,2	2,0 ± 0,1	1,9 ± 0,5
PTZ	120,8 ± 38,6	168,2 ± 0,7	165,8 ± 12,8	159,5 ± 7,0	145,8 ± 7,5
MeHQ	0,5 ± 0,1	0,9 ± 0,2	2,0 ± 0,2	2,3 ± 0,2	2,4 ± 0,1
HQ	0,5 ± 0,2	0,9 ± 0,2	0,9 ± 0,1	1,5 ± 0,4	2,4 ± 0,2
HO-Tempo	68,7 ± 23,7	149,3 ± 9,1	142,1 ± 12,5	158,6 ± 6,8	164,8 ± 2,7
PTZ + MeHQ	121,3 ± 31,4	169,2 ± 12,5	145,5 ± 12,2	138,1 ± 8,8	127,1 ± 8,4
HO-Tempo + MeHQ	157,4 ± 10,2	148,8 ± 8,9	153,2 ± 9,6	153,2 ± 9,6	165,6 ± 2,0

Tabelle 9-6 Restliche Messwerte der IP von AA.

Sauerstoff-Anteil / % (L L ⁻¹)	0	5	10	15	20
w (O ₂) / ppm (g g ⁻¹)	0,0	13,4	26,7	40,1	53,4
PTZ + HQ	146,9 ± 19,1	271,6 ± 8,8	253,9 ± 13,0	248,8 ± 12,0	212,8 ± 0,8
HO-Tempo + HQ	173,0 ± 8,4	185,6 ± 8,9	152,5 ± 8,1	159,4 ± 7,2	158,6 ± 6,8
Tempo	84,6 ± 13,3	88,8 ± 12,6	107,1 ± 10,8	128,9 ± 9,8	116,2 ± 9,6
Tempo + MeHQ	52,6 ± 16,0	82,5 ± 13,3	105,0 ± 10,8	109,9 ± 11,6	110,1 ± 11,8
Tempo + HQ	115,4 ± 0,1	116,6 ± 1,9	130,6 ± 11,2	132,3 ± 8,6	135,3 ± 6,2
Oxo-Tempo	29,2 ± 0,9	36,5 ± 7,4	41,5 ± 5,8	33,8 ± 7,4	28,4 ± 1,1
Oxo-Tempo + MeHQ	43,7 ± 2,4	51,3 ± 7,1	58,5 ± 7,6	43,7 ± 0,6	43,7 ± 0,6
Oxo-Tempo + HQ	54,5 ± 7,3	63,3 ± 6,5	69,1 ± 2,0	57,1 ± 7,6	57,1 ± 7,6

Tabelle 9-7 Messwerte der IP von MAA.

Sauerstoff-Anteil / % (L L ⁻¹)	0	5	10	15	20
w (O ₂) / ppm (g g ⁻¹)	0,0	14,8	29,6	44,3	59,1
Lagerstabi MeHQ	47,3 ± 6,9	49,2 ± 1,5	40,8 ± 7,9	50,4 ± 1,6	40,8 ± 7,9
PTZ	80,0 ± 36,9	109,3 ± 32,0	130,0 ± 8,5	151,7 ± 7,9	182,8 ± 10,8
MeHQ	29,2 ± 12,4	35,8 ± 9,5	37,3 ± 8,1	40,2 ± 8,2	29,8 ± 12,6
HQ	208,9 ± 25,5	232,8 ± 16,7	149,8 ± 45,7	144,2 ± 5,1	110,3 ± 9,7
HO-Tempo	62,8 ± 9,1	87,5 ± 17,4	95,6 ± 12,7	100,7 ± 7,3	104,1 ± 18,7
PTZ + MeHQ	56,0 ± 24,2	114,2 ± 10,4	156,6 ± 8,9	152,1 ± 17,2	200,0 ± 44,4
PTZ + HQ	67,1 ± 22,8	148,9 ± 21,3	164,5 ± 16,7	155,7 ± 12,9	201,1 ± 18,8
HO-Tempo + MeHQ	34,0 ± 14,4	79,5 ± 8,3	102,6 ± 9,1	95,8 ± 12,4	98,8 ± 14,5
HO-Tempo + HQ	64,0 ± 16,7	97,5 ± 14,5	114,3 ± 17,4	118,1 ± 0,1	129,4 ± 7,9

Tabelle 9-8 Messwerte der IP von BA.

Sauerstoff-Anteil / % (L L ⁻¹)	0	5	10	15	20
w (O ₂) / ppm (g g ⁻¹)	0,0	18,4	36,7	55,1	73,4
Lagerstabi MeHQ	8,5 ± 0,3	8,9 ± 0,4	9,4 ± 0,3	9,7 ± 0,4	8,8 ± 0,3
PTZ	84,4 ± 13,0	102,1 ± 8,8	94,7 ± 4,8	89,5 ± 11,3	79,3 ± 12,0
MeHQ	16,8 ± 0,9	22,1 ± 0,3	23,5 ± 0,3	24,8 ± 0,3	23,6 ± 0,5
HQ	152,7 ± 8,4	131,2 ± 8,3	104,6 ± 8,4	83,2 ± 8,8	80,1 ± 9,0
HO-Tempo	1548,0 ± 142,0	129,8 ± 33,5	83,9 ± 8,7	83,9 ± 8,7	80,6 ± 8,5
PTZ + MeHQ	105,8 ± 9,1	88,9 ± 7,4	82,0 ± 8,7	82,0 ± 8,7	78,3 ± 9,2
PTZ + HQ	310,8 ± 43,2	196,8 ± 8,4	157,7 ± 7,1	118,8 ± 23,6	118,8 ± 23,6
HO-Tempo + MeHQ	878,1 ± 65,6	140,5 ± 20,3	106,1 ± 8,4	102,4 ± 9,1	90,3 ± 8,9
HO-Tempo + HQ	1090,1 ± 26,7	413,7 ± 14,8	159,9 ± 28,4	107,0 ± 7,6	104,5 ± 7,9

Tabelle 9-9 Messwerte der IP von MA.

Sauerstoff-Anteil / % (L L ⁻¹)	0	5	10	15	20
w (O ₂) / ppm (g g ⁻¹)	0,0	16,9	33,9	50,8	67,7
Lagerstabi MeHQ	512,3 ± 89,0	422,1 ± 76,7	326,8 ± 20,8	304,0 ± 33,0	271,4 ± 34,9
PTZ	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000
MeHQ	>4000	3274,8 ± 473,7	2186,3 ± 208,7	1758,1 ± 316,6	1695,4 ± 42,0
HQ	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000
HO-Tempo	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000
PTZ + MeHQ	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000
PTZ + HQ	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000
HO-Tempo + MeHQ	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000
HO-Tempo + HQ	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000

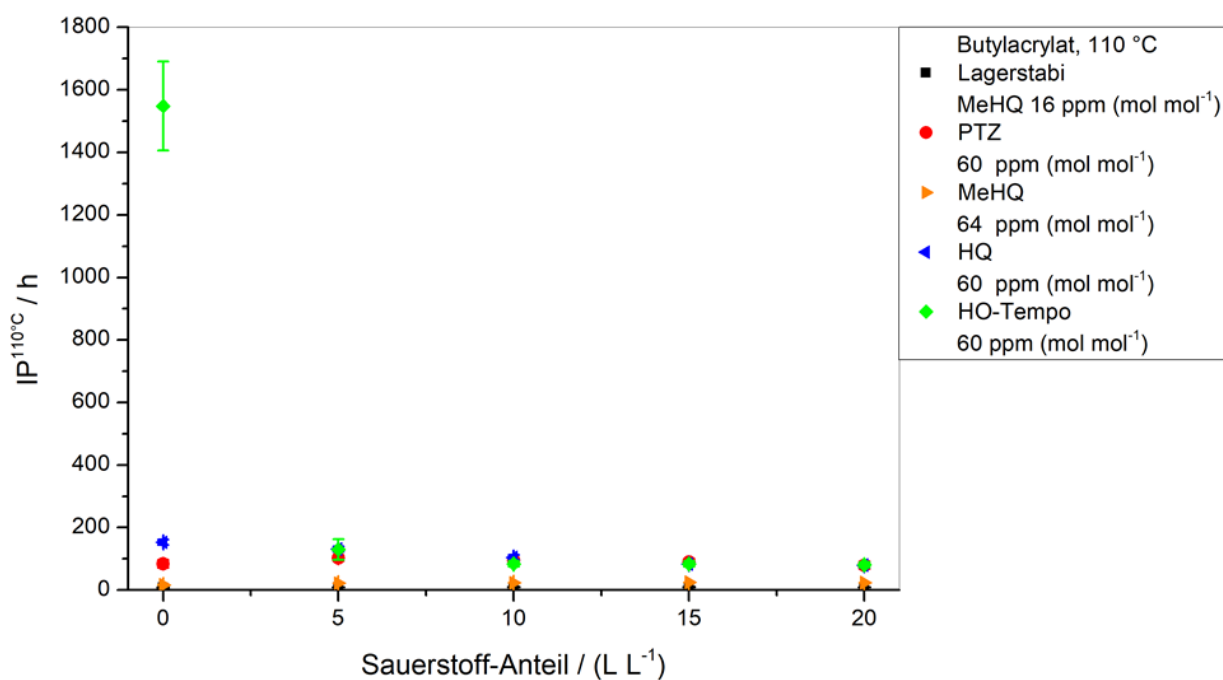


Abbildung 9-1 Ergebnisse der IP-Messungen der reinen Stabilisatoren in BA.

9.2. Messdaten der kinetischen Messungen des Stabilisatorabbaus

Tabelle 9-10 Messwerte der IP von den kinetisch untersuchten Mischungen in AA.

1. Stabi.	Konz. / ppm (mol mol ⁻¹)	2. Stabi.	Konz. / ppm (mol mol ⁻¹)	3. Stabi.	Konz. / ppm (mol mol ⁻¹)	Anteil O ₂ im Sättigungsgas / % (L L ⁻¹)	IP
HQ	60	/	/	/	/	0	1,8 ± 0,4
HQ	60	/	/	/	/	20	14,6 ± 8,1
PTZ	60	/	/	/	/	0	525,6 ± 42,4
PTZ	60	/	/	/	/	20	960,1 ± 44,0
HO- Tempo	60	/	/	/	/	0	796,3 ± 113,6
HO- Tempo	60	/	/	/	/	20	923,3 ± 30,7
HQ	60	PTZ	13	/	/	0	1374,6 ± 294,1
HQ	60	PTZ	13	/	/	20	1041,0 ± 96,4
HQ	60	PTZ	61	/	/	0	933,5 ± 124,5
HQ	60	PTZ	61	/	/	20	1844,5 ± 68,5
HQ	15	PTZ	60	/	/	0	927,0 ± 219,8
HQ	15	PTZ	60	/	/	20	1273,9 ± 26,0
HQ	60	HO- Tempo	15	/	/	0	570,0 ± 99,7
HQ	60	HO- Tempo	15	/	/	20	493,0 ± 72,2
HQ	60	HO- Tempo	57	/	/	0	1180,7 ± 42,2
HQ	60	HO- Tempo	57	/	/	20	865,7 ± 41,4
HQ	14	HO- Tempo	60	/	/	0	1271,3 ± 237,8
HQ	14	HO- Tempo	60	/	/	20	1118,8 ± 55,0
HQ	29	BQ	31	/	/	0	0,9 ± 0,4
HQ	29	BQ	31	/	/	20	5,6 ± 0,6
HQ	30	BQ	30	HO- Tempo	60	0	1008,7 ± 12,9
HQ	30	BQ	30	HO- Tempo	60	20	782,8 ± 38,9
BQ	58	HO- Tempo	61	/	/	0	1006,2 ± 1,6
BQ	58	HO- Tempo	61	/	/	20	712,9 ± 9,1

Tabelle 9-11 Messdaten Abbau von HQ in AA bei 80 °C.

HQ in AA, Stickstoff		HQ in AA, Luft	
Zeit / h	$c_{HQ} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	Zeit / h	$c_{HQ} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
0,00	8,44	0,00	8,74
1,00	8,46	1,00	8,83
2,00	8,68	2,00	8,82
3,00	8,10	3,00	8,89
4,00	6,84	4,00	8,92
4,33	7,54	5,00	8,91
4,50	6,93	6,00	8,90
4,67	6,59	6,50	8,92
4,83	7,26	7,00	8,83
4,92	8,34	7,50	8,87
5,00	7,82	8,00	8,89
5,08	7,90	8,50	8,89
5,17	7,06	9,00	8,86
5,33	6,59	9,50	8,78
5,50	7,06	10,00	8,71
5,67	7,07	10,50	8,83
5,83	7,84	11,00	8,65
		11,50	8,83
		12,00	8,83
		12,50	8,87
		13,50	8,81
		14,40	8,80
		26,00	8,20
		27,00	8,29
		28,00	8,27
		30,00	8,04
		31,00	7,92
		32,00	7,59
		32,50	7,90
		33,00	5,84
		33,50	8,04
		33,83	7,27
		34,17	6,98
		34,50	7,80
		34,83	7,99

Tabelle 9-12 Messdaten Abbau von HO-Tempo in AA bei 50 - 80 °C, Stickstoff.

HO-Tempo in AA, Stickstoff							
50 °C		60 °C		70 °C		80 °C	
Zeit / h	CHO-Tempo / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	Zeit / h	CHO-Tempo / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	Zeit / h	CHO-Tempo / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	Zeit / h	CHO-Tempo / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹
0,00	13,83	0,00	13,34	0,00	13,52	0,00	14,95
2,00	12,96	2,00	11,88	1,78	10,94	2,00	9,89
4,00	12,39	4,00	10,94	4,03	9,47	4,00	7,73
6,00	11,80	6,00	10,05	6,03	8,42	6,00	6,59
8,00	11,45	8,00	9,46	8,03	7,55	8,00	5,74
22,53	9,40	22,67	6,64	22,53	4,60	22,50	3,35
23,50	9,23	23,67	6,69	23,53	4,55	25,00	3,20
25,50	8,94	25,67	6,22	25,53	4,32	27,50	3,00
27,50	8,75	27,67	5,87	27,53	4,19	29,50	2,87
29,50	8,47	29,67	5,55	29,53	3,99	31,50	2,75
31,50	8,28	31,67	5,53	31,53	3,88	46,53	2,24
46,55	7,11	46,67	4,49	46,53	3,11	47,50	2,13
47,50	7,09	47,67	4,28	47,53	3,14	49,50	1,91
49,50	6,94	49,67	4,26	49,53	3,00	51,50	1,93
51,50	6,76	51,67	4,15	51,53	2,94	53,50	1,91
53,50	6,71	53,67	4,12	53,53	2,86	55,50	1,97
55,50	6,56	55,67	4,03	55,53	2,78	70,55	1,54
77,78	5,55	70,67	3,47	70,53	2,38	71,50	1,50
101,50	4,97	71,67	3,29	71,53	2,45	73,50	1,51
118,50	4,58	73,67	3,40	73,53	2,33	75,50	1,50
119,57	4,56	75,67	3,17	74,53	2,30	77,50	1,45
121,00	4,51	77,67	3,22	75,53	2,28	79,50	1,41
123,50	4,39	79,67	3,07	79,53	2,23	101,78	1,08
125,50	4,28	94,67	2,77	97,33	1,93	125,50	0,91
127,50	4,28	98,67	2,74	122,17	1,68	142,50	0,84
142,55	4,11	103,67	2,72	142,53	1,50	146,00	0,72
146,00	4,05	121,47	2,49	146,53	1,39	151,50	0,70
151,25	3,86	146,30	2,18	151,28	1,36	166,55	0,62
166,50	3,75	166,67	1,91	166,53	1,32	170,00	0,57
170,00	3,68	170,67	1,92	170,53	1,15	175,25	0,40
175,50	3,57	175,42	1,89	175,28	1,23	190,50	0,11
190,55	3,48	190,67	1,82	190,53	1,04	194,00	0,42
194,00	3,40	194,67	1,72	194,53	1,00	199,50	0,41
199,00	3,35	199,42	1,71	199,28	1,14	214,50	0,34
214,55	3,20	214,67	1,62	214,53	0,97		
221,82	3,26	223,42	1,58	223,28	0,85		

Tabelle 9-13 Messdaten Abbau von HO-Tempo in AA bei 50 - 80 °C, Luft.

HO-Tempo in AA, Luft							
50 °C		60 °C		70 °C		80 °C	
Zeit / h	CHO-Tempo / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	Zeit / h	CHO-Tempo / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	Zeit / h	CHO-Tempo / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	Zeit / h	CHO-Tempo / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹
0,00	13,76	0,00	13,75	0,00	13,86	0,00	14,08
2,00	12,80	1,82	12,32	2,00	10,84	1,97	9,26
4,00	12,20	4,00	11,08	4,00	9,21	3,98	7,05
6,00	11,59	6,00	10,27	6,00	8,15	5,97	6,27
8,00	11,15	8,00	9,66	8,00	7,23	7,97	5,44
22,25	9,04	21,58	6,93	21,58	4,68	22,13	3,26
23,25	8,97	22,58	6,95	22,58	4,57	23,13	3,18
25,25	8,61	24,58	6,44	24,58	4,36	25,13	2,93
27,25	8,37	26,58	6,09	26,58	4,22	27,13	2,81
29,25	8,19	28,58	5,97	28,58	4,03	29,13	2,79
31,25	7,94	30,58	5,77	30,58	3,86	31,13	2,65
46,25	6,95	45,58	4,75	45,58	3,14	46,13	2,08
47,25	6,79	46,58	4,73	46,58	3,12	47,13	2,00
49,25	6,78	48,58	4,57	48,58	3,04	49,13	1,95
51,25	6,54	50,58	4,33	50,58	2,97	51,13	1,92
53,25	6,35	52,58	4,39	52,58	2,87	53,13	1,73
55,25	6,33	54,58	4,30	54,58	2,77	55,13	1,72
77,03	5,56	69,58	3,72	69,58	2,45	70,13	1,46
100,75	4,82	70,58	3,70	70,58	2,40	71,13	1,47
118,25	4,51	72,58	3,68	72,58	2,37	73,13	1,36
119,25	4,45	74,58	3,43	73,58	2,35	75,13	1,37
121,25	4,44	76,58	3,50	74,58	2,41	77,13	1,32
123,25	4,39	78,58	3,39	78,58	2,24	79,13	1,34
125,25	4,34	93,58	3,09	96,38	1,97	100,92	1,07
127,25	4,26	97,58	3,00	121,22	1,69	124,63	0,81
142,25	3,99	102,58	2,88	141,58	1,58	142,13	0,69
145,75	4,01	120,38	2,63	145,58	1,45	145,63	0,77
150,25	3,86	145,22	2,43	150,33	1,45	150,13	0,56
166,25	3,68	165,58	2,09	165,58	1,27	166,13	0,61
169,75	3,63	169,58	2,10	169,58	1,17	169,63	0,46
174,25	3,56	174,33	1,93	198,33	1,27	174,13	0,41
190,25	3,39	189,58	2,02	189,58	1,06	190,13	0,44
193,77	3,33	193,58	1,85	193,58	1,01	193,63	0,42
198,75	3,39	198,33	1,82	198,33	1,16	198,13	0,24
214,25	3,14	213,58	1,67	213,58	0,93		
221,07	3,09	222,33	1,68	222,33	0,85		

Tabelle 9-14 Messdaten Abbau von HQ60 PTZ14 in AA bei 80 °C.

HQ60 PTZ14 in AA, Stickstoff			HQ60 PTZ14 in AA, Luft		
Zeit / h	c _{HQ} / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	c _{PTZ} / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	Zeit / h	c _{HQ} / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	c _{PTZ} / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹
0,00	8,84	2,05	0,00	8,78	2,02
1,00	8,86	2,06	1,00	8,80	2,05
2,00	8,88	2,04	2,00	8,83	2,06
3,00	8,90	1,97	3,00	8,86	2,05
19,17	8,94	1,88	4,00	8,88	2,01
21,08	8,90	1,83	5,00	8,60	1,95
23,00	8,96	1,82	21,00	8,87	1,81
25,00	8,85	1,85	23,00	8,87	1,81
27,00	8,97	1,83	25,00	8,87	1,81
43,17	8,72	1,57	27,00	8,81	1,87
45,00	8,80	1,53	29,00	8,87	1,84
47,00	9,05	1,69	45,00	8,72	1,63
49,00	8,45	1,44	47,00	8,79	1,60
51,00	8,82	1,57	49,00	8,93	1,64
67,00	9,02	1,50	51,00	8,89	1,60
71,00	8,87	1,37	53,00	8,85	1,58
75,00	8,82	1,34	69,00	8,82	1,34
91,10	9,21	1,40	73,00	8,85	1,35
94,00	9,16	1,45	77,00	8,78	1,24
97,13	9,27	1,33	92,93	9,11	1,28
120,63	7,76	0,41	95,83	9,17	1,27
145,33	7,93	0,41	98,97	9,12	1,17
162,73	7,79	0,31	122,47	9,08	1,02
171,00	7,71	0,37	147,17	9,10	0,71
186,95	8,65	0,44	164,57	8,93	0,73
211,22	9,13	0,55	173,00	8,73	0,54
234,83	8,60	0,47	188,78	11,71	0,72
258,83	7,26	0,49	213,05	9,02	0,48
292,25	5,35	/	236,67	8,15	0,45
321,20	8,67	0,52	260,67	8,25	0,29
336,90	9,06	0,32	294,08	5,97	/
359,57	9,26	0,28	323,03	8,94	0,26
383,43	9,35	0,24	338,73	8,69	0,27
409,63	7,11	0,17	361,40	8,69	0,24
432,35	5,03	0,14	411,47	5,70	0,17
455,55	7,42	0,16	457,38	7,88	0,19

Tabelle 9-15 Messdaten Abbau von HQ60 PTZ60 in AA bei 80 °C.

HQ60 PTZ60 in AA, Stickstoff			HQ60 PTZ60 in AA, Luft		
Zeit / h	c _{HQ} / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	c _{PTZ} / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	Zeit / h	c _{HQ} / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	c _{PTZ} / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹
0,00	8,87	9,09	0,00	8,87	9,10
1,02	8,85	9,10	0,98	8,82	9,10
5,00	8,85	8,91	5,00	8,85	8,89
23,07	8,18	7,81	24,00	8,61	8,14
53,00	8,48	5,73	53,50	8,69	6,31
71,07	8,57	5,56	72,00	8,06	4,68
95,57	8,37	4,32	96,50	7,86	3,42
117,87	8,29	3,38	118,80	7,88	2,64
124,90	8,34	3,12	125,83	7,78	2,37
141,40	8,59	2,94	142,33	8,41	2,03
171,00	8,33	1,57	171,00	8,39	1,52
191,00	7,95	0,96	191,00	8,27	1,15
194,00	8,42	1,55	194,20	8,20	1,10
197,00	7,95	/	197,00	8,09	1,19
213,00	/	/	214,00	/	/
217,30	7,47	0,87	218,20	7,46	0,88
221,07	7,93	1,09	222,00	7,73	0,94
242,97	5,67	0,51	243,90	6,68	0,66
275,55	7,27	0,45	276,48	7,50	0,67
284,73	7,79	0,76	285,67	7,61	0,46
289,28	7,72	0,46	290,22	7,62	0,41
293,72	7,33	0,30	294,65	7,62	0,37
309,52	7,75	0,53	310,45	7,41	0,38
313,08	7,80	0,49	314,02	7,56	0,35
318,00	7,54	0,39	318,00	7,74	0,38
333,72	7,75	0,49	334,65	7,31	0,25
337,72	7,57	0,28	338,65	7,24	0,24
341,72	7,03	/	342,65	7,40	0,31
357,55	7,09	/	358,48	6,74	0,18
365,00	7,49	0,28	366,00	7,38	0,30
381,72	7,51	/	382,65	7,29	/
389,00	7,04	/	390,00	7,44	/
409,33	7,37	/	410,27	7,17	/
432,50	7,15	/	433,43	7,05	/
457,42	7,31	/	458,35	7,12	/
483,00	7,22	/	484,00	7,06	/

Tabelle 9-16 Messdaten Abbau von HQ14 PTZ60 in AA bei 80 °C.

HQ14 PTZ60 in AA, Stickstoff			HQ14 PTZ60 in AA, Luft		
Zeit / h	c _{HQ} / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	c _{PTZ} / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	Zeit / h	c _{HQ} / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	c _{PTZ} / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹
0,00	2,12	8,87	0,00	2,09	8,76
1,00	2,12	8,93	1,03	2,08	8,76
3,00	2,13	8,87	3,00	2,03	8,70
5,00	2,11	8,91	5,00	2,03	8,50
19,67	2,12	8,23	21,53	1,97	6,81
22,00	2,10	8,12	24,00	1,90	6,47
24,00	2,07	8,00	26,00	1,94	6,59
26,00	2,06	7,84	28,00	1,91	6,18
28,00	2,06	7,71	30,00	1,89	5,76
43,50	2,01	6,59	45,37	1,94	4,77
48,00	2,05	6,71	49,50	1,91	4,70
51,00	2,08	6,56	53,00	1,94	4,36
67,67	1,96	5,44	69,53	2,15	4,13
72,00	2,02	5,36	73,50	1,88	3,79
75,00	2,02	5,29	77,00	1,90	3,23
95,28	2,07	3,89	97,15	1,81	1,77
118,45	2,13	3,45	120,32	1,92	1,37
139,80	2,19	2,81	141,67	1,79	1,28
147,00	2,08	1,34	149,00	1,94	1,00
163,67	2,16	0,27	165,53	2,01	1,11
167,95	2,13	2,02	169,88	2,01	0,99
172,00	2,15	1,80	174,00	2,01	0,88
187,67	2,25	0,35	189,53	2,03	0,79
195,13	2,25	0,29	197,00	1,94	0,72
211,50	2,07	1,12	213,37	1,99	0,57
219,00	2,09	1,15	221,00	2,00	0,63
235,60	2,23	0,77	237,47	1,89	0,30
241,63	1,57	0,23	243,50	1,97	0,54
265,13	2,05	0,26	267,00	1,97	0,40
289,83	2,08	0,58	291,70	1,80	0,20
312,75	2,05	0,49	314,62	1,91	0,16
335,20	2,07	0,52	337,07	1,87	0,20
359,27	1,75	0,29	361,13	1,82	0,17
383,80	1,60	/	385,67	1,50	0,21
407,83	1,08	/	409,70	1,47	0,19
			438,62	1,28	/

Tabelle 9-17 Messdaten Abbau von HQ60 HO-Tempo14 in AA bei 80 °C.

HQ60 HO-Tempo14 in AA, Stickstoff			HQ60 HO-Tempo14 in AA, Luft		
Zeit / h	$C_{HQ} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$C_{HO-Tempo} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	Zeit / h	$C_{HQ} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$C_{HO-Tempo} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
0,00	8,96	1,97	0,00	8,94	1,85
1,00	8,96	/	1,00	8,76	/
2,00	8,79	/	2,00	8,75	/
3,07	8,66	/	3,00	8,82	/
4,00	8,66	/	4,02	8,71	/
5,00	8,73	/	5,02	8,77	/
21,00	8,23	/	6,00	8,76	/
23,00	8,56	/	22,00	8,57	/
25,00	8,04	/	24,00	8,58	/
27,00	7,96	/	26,00	8,57	/
29,00	8,27	/	28,00	8,55	/
45,00	7,69	/	30,00	8,44	/
53,00	8,28	/	46,00	8,22	/
69,77	7,27	/	54,00	8,25	/
99,02	6,79	/	70,85	7,81	/
117,00	4,75	/	100,10	7,01	/
141,00	5,96	/	118,00	6,91	/
165,00	5,24	/	142,00	5,72	/
189,87	4,32	/	166,00	5,30	/
213,00	3,80	/	190,95	4,67	/
238,37	3,83	/	214,00	4,21	/
264,00	3,83	/	239,45	3,88	/
285,00	3,70	/	265,08	3,70	/
309,00	3,17	/	286,00	3,48	/
333,00	3,02	/	310,00	3,41	/
357,00	2,91	/	334,00	3,02	/
381,00	2,86	/	358,00	3,19	/
408,53	2,70	/	382,00	2,82	/
431,90	2,61	/	409,62	2,72	/
453,00	2,44	/	432,98	2,63	/
477,03	2,43	/	454,00	2,53	/
501,00	2,33	/	478,03	2,43	/
			502,03	2,24	/
			526,00	2,24	/

Tabelle 9-18 Messdaten Abbau von HQ60 HO-Tempo60 in AA bei 80 °C.

HQ60 HO-Tempo60 in AA, Stickstoff			HQ60 HO-Tempo60 in AA, Luft		
Zeit / h	C _{HQ} / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	C _{HO-Tempo} / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	Zeit / h	C _{HQ} / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	C _{HO-Tempo} / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹
0,00	7,01	5,09	0,00	7,42	6,15
1,00	5,21	/	1,00	5,12	1,80
2,00	5,23	/	2,00	5,13	/
3,00	5,22	/	3,00	5,15	/
4,00	5,24	/	4,00	5,13	/
20,20	5,07	/	5,00	5,13	/
24,07	4,71	/	21,00	4,62	/
28,00	4,76	/	25,00	4,55	/
44,00	4,25	/	29,00	4,54	/
52,00	4,57	/	45,00	3,98	/
68,00	4,25	/	53,00	3,86	/
76,00	3,40	/	69,03	3,44	/
92,00	3,70	/	77,00	3,38	/
100,00	3,42	/	93,00	2,98	/
121,17	2,81	/	101,00	2,85	/
145,40	2,29	/	122,50	2,30	/
164,00	1,91	/	146,73	2,01	/
172,00	1,72	/	165,08	2,04	/
188,00	1,48	/	173,00	1,52	/
196,00	1,17	/	189,00	1,40	/
212,00	1,11	/	197,08	1,40	/
220,00	0,83	/	213,00	1,41	/
236,00	0,77	/	221,00	1,28	/
260,00	0,71	/	237,00	1,25	/
286,38	0,66	/	261,00	1,16	/
308,03	0,65	/	287,72	1,18	/
331,33	0,63	/	309,37	1,14	/
355,28	0,65	/	332,67	1,21	/
379,33	0,62	/	356,62	1,13	/
403,33	0,78	/	380,67	1,14	/
427,50	0,79	/	404,67	0,96	/
460,83	0,73	/	428,83	0,95	/
479,82	0,65	/	462,17	0,80	/
499,28	0,63	/	481,15	0,87	/
523,25	0,62	/	500,62	0,84	/
			524,58	0,90	/

Tabelle 9-19 Messdaten Abbau von HQ14 HO-Tempo60 in AA bei 80 °C.

HQ14 HO-Tempo60 in AA, Stickstoff			HQ14 HO-Tempo60 in AA, Luft		
Zeit / h	C _{HQ} / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	C _{HO-Tempo} / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	Zeit / h	C _{HQ} / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	C _{HO-Tempo} / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹
0,00	2,05	5,76	0,00	2,35	8,18
1,05	1,83	4,36	1,00	1,86	4,55
2,00	1,80	4,26	2,13	1,82	4,36
3,00	1,80	4,09	3,00	1,81	4,30
4,00	1,80	4,03	4,00	1,81	4,20
5,00	1,78	3,84	5,02	1,80	4,08
21,00	1,89	2,50	6,05	1,80	4,00
23,00	1,77	2,28	22,00	1,90	2,63
25,00	1,74	2,22	24,03	1,76	2,57
27,07	1,71	2,08	26,00	1,75	2,50
29,00	1,69	1,80	28,02	1,71	2,37
45,00	1,68	1,77	30,00	1,69	2,28
49,00	1,60	1,76	46,00	1,63	1,97
53,00	1,59	1,64	50,00	1,60	1,74
69,00	1,77	1,72	54,00	1,60	1,71
77,00	1,80	1,60	70,00	1,66	1,66
93,77	1,66	/	78,00	1,65	1,63
123,02	1,50	/	94,85	1,57	/
141,00	1,60	/	124,10	1,50	/
165,00	1,61	/	142,00	1,51	/
189,00	1,59	/	166,00	1,57	/
213,87	1,53	/	190,00	1,71	/
237,00	1,32	/	214,95	1,48	/
262,37	1,30	/	238,00	1,30	/
288,00	1,28	/	263,45	1,23	/
309,00	1,23	/	289,08	1,19	/
333,00	1,14	/	310,00	1,13	/
357,00	1,11	/	334,00	1,10	/
381,00	1,10	/	358,00	1,09	/
405,00	1,03	/	382,00	1,02	/
432,53	0,97	/	406,00	0,95	/
455,90	0,89	/	433,62	0,93	/
477,00	0,90	/	456,98	0,89	/
501,03	0,86	/	478,00	0,87	/
525,00	0,84	/	502,03	0,83	/
			526,03	0,77	/

Tabelle 9-20 Messdaten Abbau von HQ60 HO-Tempo60 in PA bei 80 °C.

HQ60 HO-Tempo60 in PA, Stickstoff			HQ60 HO-Tempo60 in PA, Luft		
Zeit / h	$C_{HQ} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$C_{HO-Tempo} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	Zeit / h	$C_{HQ} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$C_{HO-Tempo} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
0,00	7,43	7,61	0,00	7,55	8,22
1,00	4,08	1,83	1,00	4,19	2,03
2,02	3,71	1,70	2,00	3,39	1,76
4,00	3,77	1,66	3,03	3,21	1,75
21,00	2,86	1,68	5,00	3,00	1,97
29,00	2,73	1,68	22,00	1,61	2,38
45,00	1,99	1,77	30,00	1,60	2,10
53,00	2,16	1,73	46,00	1,36	2,71
69,00	1,50	2,24	54,00	1,50	2,87
77,00	1,49	2,35	70,00	1,46	2,81
98,33	1,01	2,32	78,00	1,46	2,74
122,57	0,97	2,22	99,42	1,04	2,48
141,00	0,93	2,10	123,65	1,00	2,26
149,00	0,94	2,06	142,00	0,96	2,10
165,00	0,91	1,92	150,00	1,27	2,04
173,00	0,94	1,91	166,00	0,94	1,94
189,00	0,89	1,83	174,00	1,27	1,89
197,00	0,90	1,81	190,00	0,90	1,80
213,00	0,87	1,74	198,00	0,94	1,77
237,00	0,86	1,67	214,00	0,89	1,72
263,55	0,82	1,71	238,00	1,25	1,65
285,20	0,79	1,57	264,63	0,84	1,60
308,50	0,65	1,56	286,28	0,81	1,57
332,45	0,67	1,55	309,58	0,69	1,56
356,50	0,64	1,54	333,53	0,68	1,55
380,50	0,79	1,54	357,58	0,66	1,53
404,67	0,83	1,54	381,58	0,80	1,54
438,00	0,79	1,54	405,75	0,83	1,54
456,98	0,72	1,54	439,08	0,81	1,54
476,45	0,70	1,55	458,07	0,74	1,54
500,42	0,28	1,52	477,53	0,72	1,54
526,17	0,22	1,54	501,50	0,70	1,54
548,50	0,73	1,56	527,25	0,29	1,56
572,50	1,72	1,59	549,58	0,21	1,53
601,45	2,03	1,59	573,58	0,85	1,55
623,90	1,71	1,57	602,53	1,09	1,55

Tabelle 9-21 Messdaten Abbau von HQ30 BQ30 in AA bei 80 °C.

HQ30 BQ30 in AA, Stickstoff		HQ30 BQ30 in AA, Luft	
Zeit / h	$c_{\text{HQ}} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	Zeit / h	$c_{\text{HQ}} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
0,00	5,66	0,00	5,66
0,25	5,55	0,50	5,54
0,50	5,59	1,00	5,35
0,75	5,69	1,50	5,05
1,00	5,72	2,00	4,50
1,25	5,28	2,50	4,55
1,50	4,91	3,00	4,26
1,75	5,09	3,50	4,41
		4,00	3,99
		4,50	3,21
		5,00	3,33
		5,50	3,26
		6,00	1,87

Tabelle 9-22 Messdaten Abbau von HQ30 BQ30 HO-Tempo60 in AA bei 80 °C.

HQ30 BQ30 HO-Tempo60 in AA, Stickstoff			HQ30 BQ30 HO-Tempo60 in AA, Luft		
Zeit / h	$C_{HQ} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$C_{HO-Tempo} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	Zeit / h	$C_{HQ} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$C_{HO-Tempo} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
0,00	3,05	6,59	0,00	3,01	6,83
1,00	1,13	2,32	1,00	0,27	3,52
2,00	1,09	1,99	2,00	0,69	1,84
3,00	1,12	1,90	3,00	0,97	1,75
4,00	1,04	1,52	4,00	0,86	1,50
5,00	1,02	1,62	5,02	0,79	1,47
22,00	/	1,58	6,00	0,79	/
25,00	0,99	/	23,00	0,30	/
29,00	1,19	/	26,22	0,81	/
46,00	1,03	/	30,00	1,03	/
49,13	1,03	/	47,00	0,79	/
53,00	1,10	/	50,28	0,87	/
70,00	1,06	/	54,00	1,11	/
73,00	1,04	/	71,00	0,96	/
77,00	1,01	/	74,00	1,02	/
94,00	1,28	/	78,03	1,11	/
97,00	1,22	/	95,02	1,17	/
101,00	1,29	/	98,00	1,36	/
120,63	1,32	/	102,00	1,49	/
149,20	1,24	/	121,78	0,96	/
166,00	1,31	/	150,35	0,85	/
169,52	1,19	/	167,00	1,22	/
173,00	1,17	/	171,00	1,18	/
190,00	1,22	/	174,00	0,95	/
193,50	1,12	/	191,00	1,08	/
197,00	1,63	/	194,50	1,01	/
214,00	1,35	/	198,00	1,25	/
217,50	2,01	/	215,00	1,43	/
221,00	1,72	/	222,00	2,24	/
238,00	1,63	/	239,00	1,34	/
245,00	1,90	/	246,00	2,61	/
262,00	1,75	/	263,00	1,46	/
269,00	1,62	/	270,00	1,48	/
289,15	1,53	/	290,30	1,29	/
317,85	1,35	/	319,00	1,00	/
334,00	1,45	/	335,00	1,10	/

Tabelle 9-23 Messdaten Abbau von BQ60 HO-Tempo60 in AA bei 80 °C.

BQ60 HO-Tempo60 in AA, Stickstoff			BQ60 HO-Tempo60 in AA, Luft		
Zeit / h	$c_{\text{HQ}} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$c_{\text{HO-Tempo}} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	Zeit / h	$c_{\text{HQ}} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$c_{\text{HO-Tempo}} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
0,00	0,45	10,79	0,00	0,45	10,79
1,00	0,66	9,50	1,02	0,64	11,94
2,00	/	/	1,77	0,69	11,37
3,00	0,74	11,84	3,00	0,80	12,07
4,00	0,76	10,94	4,00	0,75	10,17
5,00	0,79	8,84	5,00	0,77	10,05
22,00	0,74	0,26	6,00	0,81	8,46
23,00	0,76	0,57	22,18	0,41	0,97
25,13	0,81	/	24,00	0,81	0,51
27,02	0,70	/	26,07	0,70	/
29,00	0,83	/	28,00	0,83	0,02
45,00	0,30	/	30,00	0,85	/
47,00	0,52	/	46,00	0,73	/
49,00	0,83	/	48,00	0,85	/
51,00	0,74	/	50,00	0,89	/
53,00	0,89	/	52,00	0,84	/
69,13	0,59	/	54,00	0,94	/
71,02	1,04	/	70,07	0,89	/
73,00	1,10	/	72,00	1,12	/
75,00	1,08	/	74,00	1,16	/
77,00	1,18	/	76,00	1,12	/
96,60	1,15	/	78,00	1,21	/
125,20	1,14	/	97,53	1,20	/
			126,13	1,22	/

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegeben Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Cordula Scholz

Cordula Scholz
Am Römerkastell 9
61184 Karben

18.07.2018

Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Cordula Scholz